PRZEMYSŁ NAFTOWY

DWUTYGODNIK

ORGAN KRAJOWEGO TOWARZYSTWA NAFTOWEGO WE LWOWIE

Rok XI | 25 września 1936 r. | Zeszyt 18

J. C. VLUGTER, H. I. WATERMAN, H. A. van WESTEN

Delft, the University Laboratory of Chemical Engineering

Nowa metoda analizy olejów mineralnych[1])

Struktura poszczególnych węglowodorów, zawartych w olejach mineralnych o wysokim ciężarze drobinowym, jest tak skomplikowana, że nie można tych związków uważać za przedstawicieli pewnych grup, np. parafinów, naftenów lub aromatów. Ilość związków aromatycznych, dających się usunąć z oleju przez działanie skoncentrowanym kwasem siarkowym, nie jest miarą aromatycznego charakteru oleju. Według zdania autorów, w wypadku wysoko wrzących olejów dużo lepiej jest oznaczać ilość pierścieni aromatycznych, pierścieni naftenowych i łańcuchów parafinowych (ewentualnie wolnych węglowodorów parafinowych). Ta, tak nazwana analiza pierścieniowa, może być porównana do znanego w praktyce oznaczania zawartości siarki, zamiast zawartości związków siarkowych.

Dla zilustrowania powyższego, przedstawmy sobie budowę etylo-cztero-hydronaftalinu, $C_{12}H_{16}$, który nie jest ani czystym aromatem ani czystym naftenem. Związek ten powinien być uważany za mieszaninę pierścienia aromatycznego z pierścieniem naftenowym i z bocznym łańcuchem parafinowym. Wówczas dochodzi się do składu C_6H_4, C_4H_7, C_2H_5; innymi słowy związek ten zawiera 48% wag. pierścieni aromatycznych, 34% pierścieni naftenowych i 18% łańcuchów parafinowych.

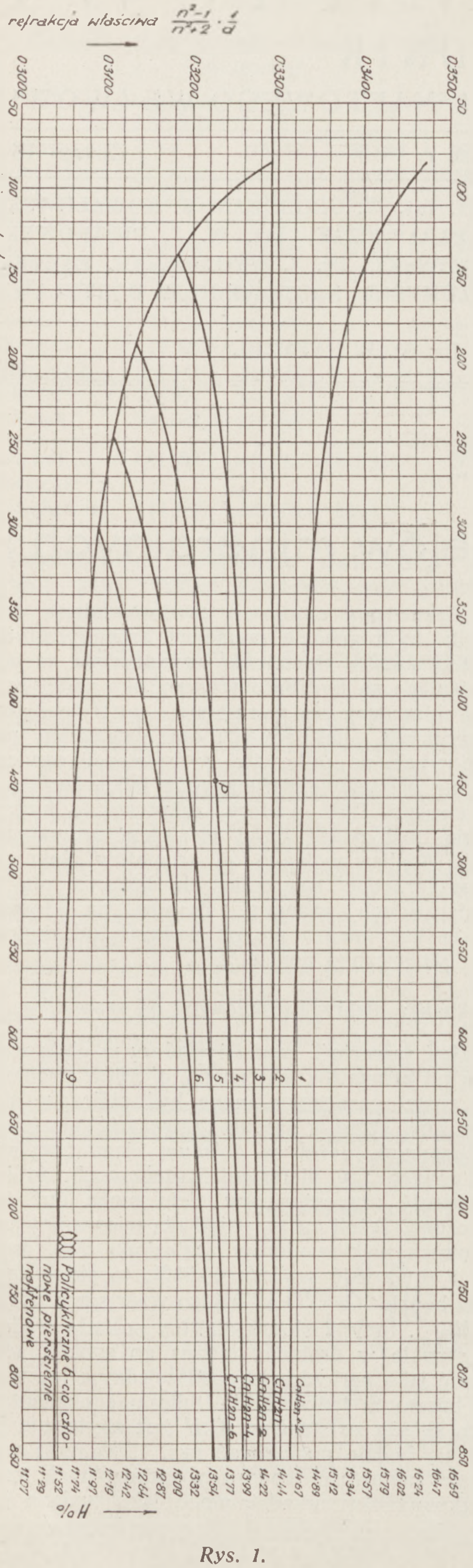
Ponieważ aromatyczne i naftenowe pierścienie mogą być obecne w tej samej drobinie, oddzielanie drobin od siebie nie prowadzi do celu. Kwas siarkowy, który rozdziela olej na grupę o dużej zawartości pierścieni aromatycznych i grupę zawierającą mało lub nie zawierającą wogóle aromatów, nie ma wartości dla analizy pierścieniowej. Zamiast rozdziału chemicznego lub fizycznego, autorowie przeprowadzają całkowitą hydrogenację pierścieni aromatycznych. W ten sposób pierścienie aromatyczne zostają zamienione na hydroaromatyczne lub naftenowe. Olej składający się pierwotnie z pierścieni aromatycznych i naftenowych oraz łańcuchów parafinowych, po całkowitej hydrogenacji zawiera jedynie pierścienie naftenowe z łańcuchami parafinowymi. Ilość wodoru, zużytego do hydrowania, jest miarą ilości pierścieni aromatycznych. Analiza wolnego od aromatów oleju ma pierwszorzędne znaczenie dla badania olejów zawierających aromaty. Zasady, na których oparta jest analiza olejów wolnych od aromatów, streszczono poniżej[2]).

Analiza olejów uwolnionych od aromatów.

Jeżeli zawartość węgla i wodoru w oleju wolnym od aromatów jest znana, a ciężar drobinowy został oznaczony, mogą być obliczone elementarny skład i średnia zawartość pierścieni naftenowych. Jeżeli w dalszym ciągu przyjmie się pewien typ pierścieni naftenowych, to ich zawartość procentowa w oleju może być też obliczona. Jeżeli na przykład dla mieszaniny nasyconych węglowodorów znaleziono cięż. drob. 450 i zawartość wodoru 13,59%, to skład tego oleju będzie $C_{32,4}H_{60,8}$, a jego wzór sumaryczny $C_nH_{2n\ 4}$. Innymi słowy olej ten posiada średnio trzy cykle w drobinie. Można go sobie przedstawić jako perhydroantracen z jednym lub więcej bocznymi łańcuchami. Obliczenie elementarnego składu ze stosunku $C:H$ jest zbyteczne jeżeli się będzie posługiwać rys. 1. Na tym wykresie zawartość wodoru poszczególnych grup węglowodorów przedstawiono jako funkcję ich

[1]) Pracę niniejszą przetłumaczyła z angielskiego z zezwoleniem prof. H. J. Watermana — inż. Ewa Pilatowa.

[2]) Praca poprzednia w J. Inst. Petr. Techn. 18, 735 (1932).



Rys. 1.

ciężaru drobinowego. Krzywa pierwsza przedstawia ilość wodoru dla węglowodorów parafinowych $C_n H_{2n+2}$, krzywa druga dla naftenów monocyklicznych C_nH_{2n}, trzecia dla dwucyklicznych $C_n H_{2n-2}$ i t. d. Dla zawartości wodoru 13,59% i ciężaru drobinowego 450 odpowiadający punkt P leży na krzywej naftenów trójcyklicznych.

Opisana powyżej metoda posiada tę niedogodność, że wymaga wielkiej dokładności i precyzji przy wykonywaniu analizy elementarnej. Autorowie nie wykonują spalań, lecz oznaczają refrakcję właściwą

$$\frac{n^2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

(n — oznacza spółcz. zał. światła, a d — ciężar gatunkowy) oleju nasyconego, co w rezultacie daje ten sam wynik. Dla węglowodorów nasyconych istnieje bowiem liniowa zależność pomiędzy zawartością wodoru, a refrakcją właściwą. Fakt ten można wytłumaczyć w następujący sposób. Z pracy Eisenlohra [3]) nad szeregiem czystych związków znane są refrakcje atomowe dla C i H dla różnych długości fal świetlnych. Dla linii D znaleziono dla węgla — 2,418 dla wodoru — 1,100. Ponieważ refrakcja drobinowa węglowodorów nasyconych jest równa sumie refrakcji atomowych, zatem refrakcja właściwa równa jest sumie refrakcji atomowych, podzielonej przez ciężar drobinowy. Węglowodór nasycony o składzie $C_x H_y$ ma refr. właśc.

$$\frac{x \cdot 2{,}418 + y \cdot 1{,}100}{x \cdot 12{,}0 + y \cdot 1{,}008}$$

Wszystkie węglowodory o tym samym stosunku $C:H$ (czyli o tej samej zawartości wodoru) mają te same refrakcje właściwe. Dlatego więc wszystkie monocykliczne węglowodory ($C_n H_{2n}$) mają wspólną refrakcję właściwą (0,3294). Należy podkreślić, że obliczenie refrakcji właść. z elementarnego składu jest słuszne tylko dla węglowodorów nasyconych, t. j. naftenów i parafinów. Dla aromatów i olefinów refrakcja właściwa obliczona ze spółczynnika załamania światła i gęstości jest większa niż obliczona z refrakcji atomowych. Na przykład dla naftalinu 0,2576 obliczono z refr. atomowych, 0,3469 z wartości n i d.

Węglowodór nasycony, który poprzednio służył jako przykład, zawiera 13,59% wodoru i 86,41% węgla. Stosunek atomowy $C:H$ jest zatem

$$\frac{86{,}41}{12{,}0} : \frac{13{,}59}{1{,}008}$$

czyli 7,201 : 13,482. Z tego składu elementarnego obliczyć można przy pomocy refrakcji atomowych Eisenlohra refrakcję właściwą oleju

$$\frac{7{,}201 \times 2{,}418 + 13{,}482 \times 1{,}100}{7{,}201 \times 12{,}0 + 13{,}482 \times 1{,}008}$$

czyli 0,3225.

[3]) Z. phys. Chemie. 75, 585 (1910).

Na rys. 1 wartości rzędnych po lewej stronie odpowiadają refrakcjom właściwym, gdzie dla punktu *P* można odczytać 0,3225. Ta sama wartość daje się obliczyć z oznaczonych wartości n_D^{20} i d_4^{20}.

Autorowie porównali refrakcje właściwe obliczone z wartości *n* i *d* z obliczonymi na podstawie składu elementarnego dla mieszanin węglowodorów o dużych i o małych ciężarach drobinowych i we wszystkich wypadkach stwierdzili całkowitą zgodność.

Oznaczenie spółczynników załamania światła, jak też ciężaru gatunkowego, może być wykonane z dokładnością do czterech, a nawet pięciu miejsc dziesiętnych, co pozwala na obliczenie refrakcji właściwej z dokładnością do czterech miejsc dziesiętnych. Autorowie są zdania, że w wielu wypadkach elementarny skład oleju nasyconego może być obliczony z większą dokładnością z wartości *n* i *d* niż z elementarnej analizy przez spalenie. Olej przedstawiony na rys. 1 jako punkt *P* może nie być jednolicie trójcykliczny. Natomiast może być mieszaniną równych ilości dwu- i czterocyklicznych naftenów o tym samym ciężarze drobinowym, a w skrajnym wypadku mieszaniną parafinów i policyklicznych naftenów bez bocznych łańcuchów (t. zw. 100%-we nafteny pierścieniowe, krzywa 9, rys. 1). Przez interpolację między krzywą parafinów a krzywą naftenów policyklicznych, można znaleźć zawartość pierścieni dla oleju *P*. Refrakcja właściwa dla parafinu o cięż. drob. 450 wynosi 0,3329, a odpowiednia dla policyklicznych naftenów 0,3063, z czego dla punktu *P* otrzymujemy

$$\frac{0,3329 - 0,3225}{0,3329 - 0,3063} \cdot 100 = 39\%$$

pierścieni naftenowych i 61% łańcuchów parafinowych.

Analiza pierścieniowa dla mieszanin nafteno-wo-parafinowych przedstawiona będzie najlepiej na kilku przykładach wziętych z praktyki.

Przykład 1.

średni cięż. drobin.	709
n_D^{20}	1,4754
d_4^{20}	0,8592
$r_D^{20} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	0,3279

Olej ten zawiera przeciętnie 1,7 pierścieni naftenowych na drobinę. Refrakcja właściwa węglowodorów parafinowych o cięż. drobin. 709 wynosi 0,3314, a naftenów policyklicznych bez bocznych łańcuchów 0,3043. Ilość zatem pierścieni naftenowych wynosić będzie

$$\frac{0,3314 - 0,3279}{0,3314 - 0,3043} \cdot 100 = 13\%.$$

Czyli dla łańcuchów bocznych oraz wolnych parafin pozostaje 87% wagowych.

Przykład 2.

średni cięż. drobin.	350
n_D^{20}	1,4967
d_4^{20}	0,9194
$r_D^{20} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	0,3181

Procent pierścieni naftenowych obliczony według rys. 1 jest

$$\frac{0,3337 - 0,3181}{0,3337 - 0,3077} \cdot 100 = 60;,$$

czyli olej zawiera 40% łańcuchów parafinowych.

Jeżeli olej zawiera dużą ilość stałej parafiny, to wartości *n* i *d* muszą być często oznaczane w temperaturze wyższej niż 20° C. Refrakcja właściwa nie jest całkowicie niezależna od temperatury, lecz zwolna wzrasta ze wzrostem temperatury. Dla wzrostu o 20° C różnica w refrakcji właściwej wynosi 0,0005. Ponieważ rys. 1 jest zastosowany dla temp. 20° C, zatem oznaczenia wykonane w innych temperaturach muszą być przeliczone.

Przykład 3.

średni cięż. drobin.	371
n_D^{40}	1,4652
d_4^{40}	0,8474
r_D^{40}	0,3263
r_D^{20}	0,3258

Ilość naftenowych pierścieni wynosi więc

$$\frac{0,3336 - 0,3258}{0,3336 - 0,3075} \cdot 100 = 30\%,$$

a łańcuchów parafinowych 70%.

Analiza oleju zawierającego pierścienie aromatyczne.

Dla oznaczenia ilości pierścieni aromatycznych, które mogą występować w jednej i tej samej drobinie razem z pierścieniami naftenowymi i łańcuchami parafinowymi — autorowie uwodorniają ilościowo te pierścienie do pierścieni hydromatycznych czyli naftenowych. Kompletnie zhydrowany olej jest wolny od aromatów, może być zatem analizowany według wyżej opisanej metody. Zawartość aromatycznych pierścieni może być obliczona z ilości wodoru zaadsorbowanego w czasie hydrowania. Czysty węglowodór aromatyczny bez bocznych łańcuchów zużywa średnio 7,8% wagowych wodoru w czasie kompletnej hydrogenacji [4]). Przypuśćmy, że 1,0% wag. wodoru został zaadsorbowany w czasie hydrowania, co stwierdzono przez różnicę w zawartości wodoru (analizą elementarną) lub też wprost przez zmierzenie

[4]) Dla benzolu 7,73, naftalinu 7,85, dwufenylu 7,83 i antracenu 7,92.

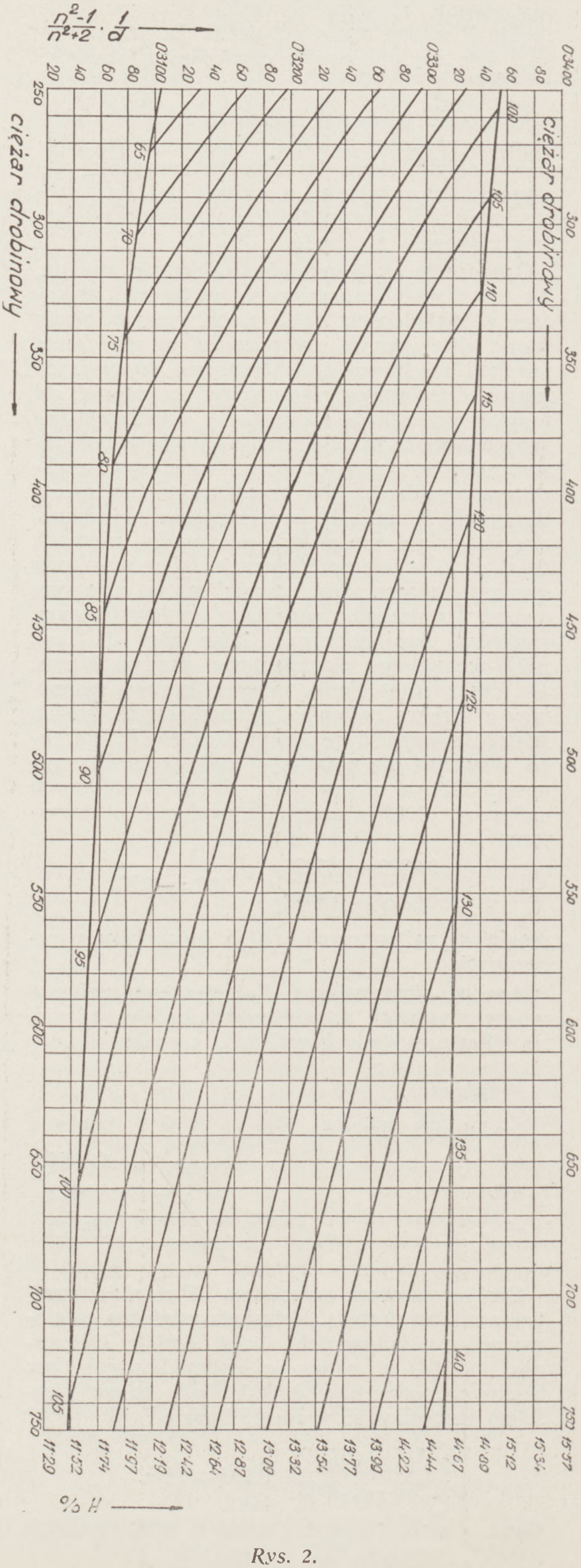
objętości pobranego wodoru. Wówczas zawartość pierścieni aromatycznych będzie wynosiła $\frac{1,0}{7,8} \cdot 100 = 12,8\%$ wagowych. Tego rodzaju oznaczenie jest jednak trudne do przeprowadzenia w praktyce, ze względu na dokładność, z jaką ilość zużytego wodoru musi być oznaczona. Wobec tego, zamiast ilości zaadsorbowanego wodoru, autorowie oznaczają wzrost punktu anilinowego wywołany przez hydrowanie. Dla szeregu przeprowadzonych hydrogenacji, porównano wzrost punktu anilinowego z rzeczywistą konsumcją wodoru i wykazano, że średni wzrost punktu anilinowego o 1° C odpowiada 0,85% wagowych pierścieni aromatycznych.

Hydrowanie prowadzone jest pod dużym ciśnieniem wodoru w obecności katalizatora, np. niklu osadzonego na pumeksie. Dla zapobieżenia rozkładowi należy unikać wysokich temperatur; w praktyce temperatury wahają się od 200 do 300° C zależnie od aktualnego stanu uwodornienia. Katalizator zatruwa się często połączeniami siarkowymi występującymi w olejach. Hydrogenacja musi być wówczas powtarzana kilkakrotnie ze świeżym katalizatorem (po usunięciu ilości zużytej), tak długo, aż działanie wodoru w obecności świeżego katalizatora nie wywoła adsorbcji wodoru ani też zmian we własnościach fizycznych oleju. Jest to wskazówką całkowitej hydrogenacji, jednak nie jest jej absolutnym dowodem. Wartość dyspersji właściwej

$$\frac{n_{G'} - n_C}{d} 10^4$$

(gdzie $n_{G'}$ i n_C — oznaczają spółczynnik załamania światła dla różnych długości fali, a d — ciężar gatunkowy oleju), jest tą własnością, która daje zupełnie pewny dowód kompletnie przeprowadzonej hydrogenacji. Węglowodory aromatyczne mają bardzo wysokie wartości dyspersji (około 300), gdy nafteny i parafiny mają wartości niskie, leżące dla obu grup między 150 a 158. A zatem, jeżeli dyspersja właściwa hydrowanego oleju wynosić będzie mniej niż 158, to można być pewnym nieobecności w nim węglowodorów aromatycznych. Tymczasem jednak oznaczenie tej wartości jest zbędne, gdyż punkt anilinowy wskazuje równie dobrze na stopień uwodornienia. Na rys. 2 przedstawiona jest zaleność między punktem anilinowym *(P.A.)* i refrakcją właściwą dla mieszanin parafinowo-naftenowych o różnych ciężarach drobinowych. Węglowodory aromatyczne mają niski *P.A.* i dużą refrakcję właściwą. W czasie hydrowania refrakcja właściwa oleju maleje, a *P.A.* wzrasta; w momencie całkowitej hydrogenacji, oznaczony *P.A.* musi się zgodzić z odczytanym na rys. 2.

Przed omawianiem dalszego znaczenia rys. 2, przedstawiono dwa przykłady całkowitego uwodornienia, (Tabele I i II) dla wykazania jak n i d maleją, a także refrakcja właściwa obliczona z tych stałych, a przeciwnie *P.A.* wzrasta aż do wartości odczytanej z rys. 2.



Rys. 2.

Tabela I.

Własności	Olej pierwotny	Hydrowanie 1	2	3	4	5	6	7	8
cięż. drobin.	334	—	—	—	—	—	—	—	339
n_D^{20} . .	1,5251	—	—	1,5171	1,5137	—	1,5019	1,4910	1,4858
d_4^{20} . .	0,9419	—	—	0,9315	—	—	—	—	0,8932
refr. właśc.	0,3254	—	—	0,3249	—	—	—	—	0,3213
P.A. (° C)	62,0	—	—	67,8	—	—	77,0	91,6	94,0
P.A. z rys. *2.*	99,0	—	—	98,4	—	—	—	—	93,8
Siarka %	0,35	—	—	—	—	—	—	—	—
Hydrowanie:									
temp. ° C	—	325	350	345	335	345	340	330	335
czas reakcji (min.)	—	30	30	20	30	20	30	30	30
ciśn. pocz. Atm.	—	115	116	116	118	116	121	118	105
ciśn. końcowe	—	112	107	111	114	111	108	102	96

Tabela II.

Własności	Olej pierwotny	Hydrowanie 1	2	3	4	5
cięż. drobin.	419	—	—	—	—	417
n_D^{20}	1,5019	—	—	—	1,4848	1,4841
d_4^{20}	0,9089	—	—	—	0,8894	0,8887
refr. właśc. . .	0,3246	—	—	—	0,3221	0,3220
P.A. (° C) . .	92,2	—	—	97,0	104.5	105,0
P.A. z rys. *2* . .	109	—	—	—	105,2	105,0
Hydrowanie:						
czas w min.	—	30	290	340	330	310
temp. ° C	—	290	30	20	20	20
ciśn. pocz. Atm.	—	110	120	125	115	100
ciśn. końcowe	—	105	110	105	95	96

Tabela III.

	Ciężar drob.	n_D^{20}	d_4^{20}	r_D^{20}	r_D^{20} oblicz. dla mieszan.	Punkt anilinowy oznacz.	z rys. 2
olej I . . .	405	1,4815	0,8813	0,3232	—	105,4	105,3
olej II — fr. VI .	410	1.5010	0,9267	0,3179	—	96,0	97.9
miesz. 1 : 1 (wag.)	407	1,4911	0,9033	0,3207	0,3206	100,4	101,7
olej II — fr. IV .	354	1,5011	0,9282	0,3175	—	88,2	90,4
olej III — fr. II .	368	1,4724	0,8592	0,3262	—	105,2	105,2
miesz. 1 : 1 (wag.)	361	1,4865	0,8921	0,3221	0,3219	97,4	97,8
olej II — fr. VII .	451	1,4887	0,9011	0,3206	—	105,3	105,7
olej II — SO_2 raf. .	362	1,4948	0,9145	0,3188	—	91,0	93,5
miesz. 1 : 1 (wag.)	402	1,4924	0,9084	0,3198	0,3197	99,6	99,9
olej III — fr. II .	368	1,4724	0,8592	0,3262	—	105,2	105,2
olej II — SO_2 raf. .	362	1,4948	0,9145	0,3188	—	91,0	93,5
miesz. 1 : 1 (wag.)	365	1,4833	0,8861	0,3225	0,3225	99,8	99,4

Po przeprowadzeniu całkowitego hydrowania, oznaczono ciężar drobinowy dla stwierdzenia czy nie zaszedł wypadek rozkładu.

Dla oleju z tabeli I ilość pierścieni naftenowych wynosi $0{,}85 \times (94{,}0 - 62{,}0) = 27\%$ wagowych. Dla oleju całkowice zhydrowanego refrakcja właść. wynosi 0,3213, a cięż. drobin. 339. Posługując się rys. 1 lub 2, można obliczyć zawartość pierścieni naftenowych jak poprzednio: $\frac{0{,}3339 - 0{,}3213}{0{,}3339 - 0{,}3078} \cdot 100 = 48\%$ wag. Z tych pierścieni naftenowych ilość 27% została utworzona z pierścieni aromatycznych przez hydrowanie, czyli skład oleju pierwotnego będzie następujący:

27% pierśc. aromatycznych,
21% pierśc. naftenowych,
52% łańcuchów parafinowych.

W ten sam sposób obliczając, olej z tabeli II zawiera $0{,}85 \times (105 - 92{,}2) = 11\%$ pierścieni aromatycznych. Interpolując na podstawie rys. 1 lub 2, obliczamy dla cięż. drobin. 417 i refrakcji właść. 0,3220 ilość pierścieni naftenowych: $\frac{0{,}3331 - 0{,}3220}{0{,}3331 - 0{,}3066} \cdot 100 = 42\%$, z czego 11% powstało z pierścieni aromatycznych.

Skład zatem oleju jest następujący:

11% pierśc. aromatycznych,
31% pierśc. naftenowych,
58% łańcuchów parafinowych.

Dla skonstruowania rys. 2 autorowie posłużyli się własnościami i analizą około 100 olejów wolnych od aromatów. Oleje te były przygotowane z olejów naturalnych nie tylko przez całkowitą hydrogenację, lecz również przez intensywne traktowanie kwasem siarkowym. Poza tym szereg olejów wolnych od aromatów rozdzielony został na poszczególne frakcje przez dystylację w próżni katodowej.

Dla wykreślenia rys. 2 połączono przy pomocy krzywych punkty odpowiadające olejom wolnym od aromatów o równych *P.A.* (lecz różnych refr. właśc. i cięż. drobin., czyli o różnym składzie). Pomiędzy tymi olejami znajdują się oleje zarówno o wąskich, jak i o szerokich granicach wrzenia, tak, że wykres ten może być użyty dla wszelkich rodzajów mieszanin naftenowo-parafinowych. Fizyczne własności niektórych frakcji olejów i ich mieszanin (wszystkie wolne od aromatów) przedstawione są w tabeli III.

Stwierdzono z całą pewnością, że, jeżeli olej zawiera jeszcze pierścienie aromatyczne, to jego *P.A.* nie może być identyczny z odczytanym z rys. 2. Czym większa jest ta różnica, tym większy jest procent obecnych aromatów. Na przykład, następujące własności znalezione zostały dla oleju bogatego w pierścienie: cięż. drobin. 362, *P.A.* 63,0° C, refrakcja właściwa (z *n* i *d*) 0,3239. Zgodnie z rys. 2, *P.A.*, odpowiadający refrakcji właściwej 0,3239 i cięż. drobin. 362 wynosi nie 63, lecz 100,9° C, a różnica pomiędzy nimi 37,9° C. Z tej różnicy można wywnioskować o ile po całkowitej hydrogenacji oleju wzrośnie *P.A.*, a zmaleje rafrakcja właściwa. I to jest właśnie bardzo ważne zastosowanie rys. 2, gdyż w takim wypadku uwodornienie oleju dla przeprowadzenia analizy staje się niepotrzebne. Autorowie stwierdzili, że ta różnica w punktach anilinowych pomnożona przez 0,80 równa się podwyższeniu punktu anilinowego wskutek hydrowania. W tym wypadku przewidziany wzrost *P.A.* wynosić będzie $0{,}80 \times 37{,}9 = 30{,}3°$ C, a sam *P.A.* $63{,}0 + 30{,}3 = 93{,}3°$ C (znaleziono 94,4° C). Obecnie można również przewidzieć refrakcję właściwą, jaką będzie miał olej po hydrowaniu. Dla *P.A.* 93,3° C i cięż. drobin. 362 odczytujemy z rys. 2 0,3187 (znaleziono 0,3188).

Przy prawidłowym kombinowaniu stałych oleju pierwotnego (cięż. drobin., punkt anilin., *n* i *d*) może więc być znaleziony jego skład chemiczny.

Jako przykłady przedstawiono całkowite analizy oleju o bazie parafinowej (olej pensylwański) oraz oleju o bazie naftenowej bogatego w pierścienie.

Olej smarowy pensylwański.

Własności oleju pierwotnego:

cięż. drobin.	512
n_D^{20}	1,4877
d_4^{20}	0,8760
r_D^{20}	0,3287
P. Anilin.	111,8° C

Własności po całkowitym zhydrowaniu:

cięż. drobin.	511
n_D^{20}	1,4750
d_4^{20}	0,8632
r_D^{20}	0,3262
P. Anilin.	121,0° C

Olej ten zawiera średnio 2,0 pierścienia na drobinę (patrz rys. 1). Uwodornienie spowodowało wzrost *P.A.* o 9,2° C, czyli olej pierwotny zawiera $9{,}2 \times 0{,}85 = 8\%$ wag. pierścieni aromatycznych. Po hydrowaniu refrakcja właściwa wynosi 0,3262, czyli że olej już nasycony zawiera $\frac{0{,}3323 - 0{,}3262}{0{,}3323 - 0{,}3057} \cdot 100 = 23\%$ wag. pierścieni naftenowych, z których 8% powstało z pierścieni aromatycznych przez uwodornienie.

Oryginalny olej pensylwański będzie zatem miał skład:

8% pierścieni aromatycznych,
15% pierścieni naftenowych,
77% łańcuchów parafinowych.

Własności oleju zhydrowanego mogą być przewidziane z własności oleju pierwotnego. Z rys. 2 dla refrakcji właściwej 0,3287 i cięż. drobin. 512, odczytuje się *P.A.* 123,3° C. Różnica pomiędzy punktem anilinowym oznaczonym i odczytanym wynosi 10,5° C, czyli przewidziany wzrost *P.A.* przez hydrowanie będzie $0{,}80 \times 10{,}5 = 8{,}4°$ C, a sam *P.A.* wynosić będzie 120,2° C (oznaczono 121,0). Ten *P.A.* odpowiada refrakcji właściwej 0,3270 (oznaczono 0,3262), czyli zawartości pierścieni naftenowych

$$\frac{0{,}3323 - 0{,}3270}{0{,}3323 - 0{,}3057} \cdot 100 = 20\% \text{ wag.}$$

Z tych 20% powstało zpierścieni aromatycznych $0{,}85 \times 8{,}4 = 7\%$. W ten sposób na podstawie jedynie oznaczeń cięż. drobin., gęstości, spółczynnika załamania światła i *P.A.*, obliczono następujący skład oleju pensylwańskiego:

7% pierścieni aromatycznych
13% „ naftenowych
80% łańcuchów parafinowych.

Ponieważ ten wysokomolekularny olej jest w temperaturze pokojowej płynny, a zatem zawiera bardzo mało lub wcale nie zawiera wolnych parafin normalnych, parafinowa część oleju składa się więc przypuszczalnie przeważnie z bocznych łańcuchów.

Olej o bazie naftenowej.

Własności pierwotnego oleju:

ciężar drobin.	349
n_D^{20}	1,5420
d_4^{20}	0,9690
r_D^{20}	0,3248
P. Anilin.	52,6° C

Własności oleju całkowicie zhydrowanego:

cięż. drobinowy	352
n_D^{20}	1,4989
d_4^{20}	0,9235
r_D^{20}	0,3179
P. Anilin.	90,4° C

Olej zawiera średnio 3,6 pierścieni w drobinie. *P.A.* wzrósł o 37,8° C, czyli zawartość pierścieni aromatycznych jest $0,85 \times 37,8 = 32\%$ wag. Olej zhydrowany zawiera

$$\frac{0,3337 - 0,3179}{0,3337 - 0,3077} \, 100 = 61\%$$

pierścieni naftenowych, i 39% parafinów. Kompletna analiza oleju pierwotnego przedstawia się więc następująco:

32% pierścieni aromatycznych
29% „ naftenowych
39% łańcuchów parafinowych.

Obliczenie składu oleju bez posługiwania się własnościami oleju zhydrowanego przeprowadzono jak następuje: Wolny od aromatów olej o cięż. drobin. 349 i refrakcji właśc. 0,3248 powinien mieć *P.A.* 100,3° C (rys. 2). Oznaczono *P.A.* na 52,6° C, czyli różnica wynosi 47,7° C. Przewidziany wzrost *P.A.* po hydrowaniu jest $47,7 \times 0,8 = 38,2$, a przewidziany *P.A.* 90,8 (znaleziono 90,4° C). Odpowiadająca refrakcja właściwa wynosi 0,3183 (znaleziono 0,3179), z której procent pierścieni naftenowych, zawartych w oleju zhydrowanym, jest

$$\frac{0,3337 - 0,3183}{0,3337 - 0,3077} \cdot 100 = 59\%.$$

Z powyższego badany olej o bazie naftenowej ma wkięc skład następujący:

32% pierścieni aromatycznych
27% „ naftenowych
41% łańcuchów parafinowych.

Oznaczanie własności olejów.

Ciężar gatunkowy oznaczano przy pomocy piknometru Sprengla, spółczynnik załamania światła na refraktometrze Abbé'go. Obie te własności muszą być oznaczone z dokładnością do czwartego miejsca dziesiętnego dla umożliwienia obliczania refrakcji właściwej również do czwartego miejsca. Jest to bardzo ważne ze względu na to, że refrakcja właściwa oleju uwolnionego od aromatów wynosi około 0,3300 w wypadku oleju bogatego w parafiny, a 0,3180 dla oleju bogatego w aromaty. (Przy tak niedużej różnicy jest rzeczą widoczną, iż wartości te muszą być oznaczone bardzo dokładnie).

Temperatura, w której równe ilości oleju i suchej aniliny zaczynają mętnieć przy chłodzeniu, zwana jest Punktem Anilinowym. Ze względu na to, że maksymalny *P.A.* nie jest dokładnie wyjaśniony, należy do oznaczenia brać dokładnie równe objętości oleju i suchej aniliny.

Oznaczenie ciężaru drobinowego przeprowadzają autorowie kryoskopowo w naftalinie (stała 69,3) lub benzolu (stała 51,2), przy czym zwracają uwagę, by koncentracja specjalnie w wypadku olejów parafinowych była możliwie mała, 0,5 do maks. 1,0%. Dla oznaczenia posługują się autorowie małym naczynkiem, zamykanym przy pomocy termometru, w którym ważony jest rozpuszczalnik i badana substancja. Po stopieniu mieszaniny nad małym płomieniem, naczynko wstrząsa się ręcznie w drugim naczyniu, którego temperatura jest utrzymana na 78° C (w wypadku naftalinu) przez łaźnię wodną. Termometr podzielony na 0,25° C daje zupełnie dobre wyniki, a oznaczenie trwa tylko pół godziny.

Hydrowanie.

Ciśnienie początkowe wodoru wynosi 100 do 120 Atm, temperatura 250 do 300° C (maximum 350° C), katalizator jest dobrze rozdrobnionym niklem, osadzonym na ziemi okrzemkowej. Jeżeli olej nie zawiera siarki, to hydrowanie w tych warunkach przebiega bardzo szybko. W wielu wypadkach należy jednak uwodornianie powtarzać kilkakrotnie ze świeżym katalizatorem. Zużyty katalizator musi być usunięty, co można najłatwiej wykonać przez wymycie oleju z autoklawu benzolem, odsączenie i odpędzenie benzolu w próżni. Oznacza się wówczas jedną albo dwie własności oleju i ponawia hydrogenację ze świeżym katalizatorem. Jeżeli wodór nie jest już pochłaniany, a własności oleju nie ulegają dalszej zmianie, można olej uważać za całkowicie zhydrowany. Nieobecność aromatów należy kontrolować przy pomocy *P.A.* lub dyspersji właściwej.

W dotychczasowych eksperymentach autorowie posługiwali się małym autoklawem obrotowym, o pojemności około 130 cm³, który był łatwy w manipulacji i wymagał jedynie około 30 cm³ oleju do całkowitego zbadania. Ciśnienie robocze autoklawu wynosiło 250 atm, przy temperaturze maksymalnej 400° C.

Autorowie dziękują Dyrekcji N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij za pozwolenie opublikowania powyższych wyników.

Inż. górn. St. WYROBEK
Oddz. Geolog. S. A. „Pionier“

Przystosowanie metody sejsmicznej refleksyjnej do terenów Przedgórza i Karpat w Małopolsce Wschodniej

Komunikat wygłoszony na IX Zjeździe Naftowym w Borysławiu, 10 maja 1936 r.

Badania metodą sejsmiczną refleksyjną terenów Małopolski Wschodniej, prowadzone przez grupę sejsmiczną S. A. „Pionier“ od roku 1934, pozwoliły ustalić pewne metody pracy, charakterystyczne dla danego terenu.

Z biegiem prac zastosowano inną metodę prac w samych Karpatach, inną w partjach przybrzeżnych, a inną na rozległem Przedgórzu.

Podstawowym warunkiem stosowania metody sejsmicznej refleksyjnej w danym terenie jest, jak wiadomo, uzyskanie refleksów, a zatem istnienie w podłożu pewnych horyzontów refleksyjnych, a więc warstw czy stref o większej spoistości i elastyczności od nakładu.

W ubiegłym obecnie okresie prac prowadzone były właściwe badnia, jak i próby zastosowania metody sejsmicznej, w terenach różnych pod względem geologicznego wykształcenia wgłębnych warstw.

I tak pokryto niemi duży obszar (1 700 km²) samego Przedgórza, od Stryja przez Rudki do Mościsk. Prowadzono badania na strefie tegoż Przedgórza w okolicach Hołobutowa, Gajów Wyżnych, Majnicza i Sambora. W obrębie ściślejszej strefy brzegu Karpat wypróbowano metodę w okolicach Niebyłowa, Tustanowic i Borysławia. W końcu sporadycznie prowadzono badania w rejonie Orowa, Statelandu, Maniawy i Bitkowa.

W każdym z tych terenów postawione były inne zadania, i nieco odmiennie od siebie przeprowadzano prace pomiarowe i interpretacje.

W zależności od tych terenów stosowano trzy metody prac polowych, jak i interpretacji:

1) Metodę korelacji.
2) Metodę wyznaczania upadów (t. zw. dip shooting).
3) Metodę pośrednią.

Istotą badań przy stosowaniu m e t o d y k o r e l a c j i jest otrzymanie refleksu o wybitnym charakterze i wyglądzie, tak, że można go związać z pewnym określonym horyzontem wgłębnym, który daje się śledzić konsekwentnie na całym badanym obszarze. Logiczne zestawienie tych refleksów w poszczególnych punktach pomiarowych, z punktu widzenia ich korelacji, jest podstawą tej metody porównawczej.

Stwierdzenie takiego horyzontu pozwala nie tylko na szczegółowe zdjęcie, ale i na przeglądowe zdjęcia regionalne, w których uwypuklają się tereny ciekawsze pod względem geologicznym i nadające się później do bardziej szczegółowych badań.

Metoda ta była z powodzeniem stosowana na całym obszarze Przedgórza od Stryja do Mościsk, gdzie konsekwentnie dało się prześledzić na przestrzeni około 1 700 km² zaleganie wgłębnego roryzontu refleksyjnego, którym okazał się później — po nawiązaniu do szybu „Premier I“ we Wowni i „Polmin I“ w Uhersku, — poziom twardych i zwięzłych utworów gipsowych.

Na całym tym jednak obszarze sam wygląd impulsu sejsmicznego, który ze względu na swój charakter nazwany został „przewodnim“, ulegał pewnym zmianom w zależności zarówno od warunków powierzchniowych, jak i wgłębnych warunków zalegania horyzontu przewodniego, od których zależne znów były optymalne warunki kąta podania fal sejsmicznych na warstwę odbijającą.

W wypadkach takich w pomoc przychodziła metoda k o r e l a c j i g r u p r e f l e k s ó w g ł ę b s z y c h, od przewodniego, które mniej lub więcej wyraźnie występowały na sejsmogramach. Korelacja taka dawała możność śledzenia tegoż horyzontu przy przejściu przez linie dyslokacyjne i uskokowe, w których właściwy impuls zatracał swą wyrazistość, a nawet niejednokrotnie trudny był do otrzymania.

Pozatem w miejscach, gdzie horyzont wgłębny nie wykazywał żadnych wybitnych zmian tektonicznych, następowały trudności w uzyskaniu refleksów, tkwiące w samem wykształceniu warstw powierzchniowych.

Ponieważ warunkiem interpretacji przy metodzie porównawczej jest otrzymanie wyraźnych i niedwuznacznych impulsów, przeto należało pokonać tu cały szereg przeszkód raczej natury technicznej niż metodycznej. Przy tym samym horyzoncie wgłębnym inaczej reagują na odbiór warstwy powierzchniowe, składające się z glin mokrych, a inaczej z glin nawianych, suchych, — inny jest odbiór i praca techniczna, a tem samem i wydajność, na terenach szutrowych, inna na namuliskach, torfach czy bagnach, inna na łąkach, a inna w lasach. Również topograficzne wykształcenie powierzchni ma duży wpływ na prace pomiarowe, zmieniając czas pracy i związane z tem koszty. W tych wypadkach niema ustalonego postępowania. Duża praktyka i doświadczenie niejednokrotnie pozwala na szybkie otrzymanie pozytywnych rezultatów.

Dla porównania podamy, że śledząc tylko jeden i ten sam impuls wgłębny na terenie Przedgórza, wydajność wahała się w zależności od warunków powierzchniowych i topograficznych, pomijając kwestję transportów (która w terenach trudnych zabiera 2/3 czasu pracy), w granicach od 2 do 6 punktów strzałowych dziennie.

Drugą metodą, stosowaną już na odmiennym terenie, jest:

M e t o d a w y z n a c z a n i a u p a d ó w (dip shooting metod), t. j. dosłownie metoda strzelania na upady.

W południowej partji Przedgórza, w t. zw. Antyklinorjum, nie otrzymano nigdzie refleksów, któreby posiadały tak wybitny charakter i wygląd, że możnaby je związać z pewnym określonym horyzontem wlgębnym i śledzić następnie na pewnym obszarze. Metoda korelacji zawodzi w tym wypadku a z pomocą przychodzi nam metoda upadów. Nazwa jej pochodzi stąd, że szczególny nacisk kładzie się na dokładne oznaczenie upadu warstw z otrzymanych sejsmogramów. Metoda ta stosowana być może w zasadzie wszędzie, ale przedwszystkiem tam, gdzie brak jest jakiegoś przewodniego refleksu oraz wszędzie, gdzie przewidujemy większe zmiany w upadzie warstw.

W metodzie tej głębokość stref, względnie horyzontów refleksyjnych, oblicza się w sposób przybliżony, gdyż chodzi nam tu przedewszystkiem o stwierdzenie wgłębnych form strukturalnych.

W terenach takich, jak n. p. Hołobutów i Gaje Wyżne, impulsy nie były stałe i jednoznaczne, lecz pochodziły od sztywniejszych wkładek, względnie stref, sprężystych w monotonnej serii warstw osadowych, trudno więc było w takich wypadkach o identyfikację horyzontów refleksyjnych z pewnemi utworami geologicznemi.

W okolicach, w których występują monotonne utwory, bez wyraźnego zróżniczkowania pod względem elastycznym i gdzie nie można się zatem spodziewać wystąpień wybitnych impulsów refleksyjnych, metoda ta jest prawie jedyną dla otrzymania jakichkolwiek pozytywnych rezultatów drogą refleksyjną.

Na dużych obszarach da się ją przeprowadzić w sposób regionalny, jak mamy tego przykład z prac sejsmicznych grupy amerykańskiej w Rumunji. Ze sprawozdania Dr. Mitery z r. ub. z tamtejszych prac wynika, że ma się tu do czynienia z serją warstw plioceńskich od piętra dacyjskiego do neotyckiego. Prace sejsmiczne wykazały tu brak refleksów wyraźnych, któreby pochodziły od pewnych stałych poziomów refleksyjnych. Występują tu natomiast sporadycznie impulsy, pochodzące od silniej sprasowanych stref, względnie płaskich soczewek, o większej elastyczności. Refleksów tych nie można śledzić konsekwentnie na całym obszarze, gdyż nie posiadają one takiego charakteru, by można je było odróżnić od innych impulsów, a oprócz tego zjawiają się one w nierównych odstępach czasu, utrudniając jakąkolwiek korelację.

W tych wypadkach zastosowano tam metodę wyznaczania upadów, a celem tych badań było stwierdzenie, na podstawie zmian kierunku i wielkości upadów, istnienia zarysów większych jednostek tektonicznych i strukturalnych, mogących mieć duże znaczenie dla racjonalnego planowania otworów eksploatacyjnych.

Interpretacja otrzymanych wyników polegała na naniesieniu grupy refleksów, przyczem pakiet takich refleksów, o tym samym upadzie, zastępowano fikcyjną warstwą, której bieg dawał się śledzić wzdłuż profilu.

Metoda upadów, ze względu na wymaganą dokładność w oznaczeniu upadów, jest co do czasu jej przeprowadzania w terenie bez porównania dłuższą i mozolniejszą od metody korelacji, tem samem jest mniej wydajna i bardziej kosztowna.

Kombinacją obu metod jest trzecia m e t o d a k o r e l a c j i i w y z n a c z a n i a u p a d ó w, stosowana na terenach Tustanowic, Maniawy, Bitkowa, Orowa, Stetelandu i okolicy szybu „Min. Kwiatkowski“, a więc na terenach, w których mamy możność zidentyfikowania otrzymanych refleksów z warstwami znanemi geologicznie.

W terenach tych nawiązujemy refleksy, uzyskane w okolicy danego szybu, do warstw znanych z przekroju szybowego. Warstwy te jednak, zwykle silnie zaburzone na krótkich przestrzeniach, nie pozwalają na ścisłe śledzenie refleksu, który dość często zatraca swą wyrazistość, dając niejednokrotnie tylko zaburzone fazy refleksyjne.

W tym wypadku dalsze śledzenie następuje przez metodę upadów, w których grupa impulsów refleksyjnych, przypisana pewnej grupie warstw znanych z przekrojów szybowych, pozwala śledzić niedwuznacznie budowę tektoniczną i strukturalną horyzontów refleksyjnych.

Przy stosowaniu więc tej metody daje się przeprowadzić, powiązanie horyzontów refleksyjnych, nie tylko na zasadzie samego charakteru i wyglądu impulsów refleksyjnych, ale również na zasadzie określenia głębokości i upadów poszczególnych refleksów, które w razie odpowiedniego zagęszczenia określają w sposób jednoznaczny przebieg pewnych płaszczyzn odbijających.

Na zakończenie wspomnieć również należy o terenach s e j s m i c z n i e n e g a t y w n y c h dla sejsmiki refleksyjnej. Są to tereny, w których nieuzyskamy refleksów, gdyż w obrębie obszaru, na którym pracujemy, brak jest wyraźniej zróżniczkowanych warstw w głębokości poniżej 400 m, któreby sprzyjały do wystąpienia jednoznacznych i wyraźnych impulsów refleksyjnych, nadających się do celów interpretacji geologicznej.

O ile zróżniczkowanie takie istnieje w mniejszych głębokościach, wówczas wyraźne wystąpienie takich impulsów jest utrudnione wskutek równoczesnego zjawiania się drgań sejsmicznych warstw powierzchniowych, które zacierają na sejsmogramach właściwe impulsy sejsmiczne.

Jarosław SEREDA
Lwów

O postępie w badaniach sulfokwasów naftowych

(Komunikat z Laboratorjum Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej, wygłoszony na IX na IX Zjeździe Naftowym w Borysławiu).

Sulfokwasy naftowe, tworzące się podczas rafinacji olejów mineralnych zapomocą kwasu siarkowego, są dotychczas jeszcze mało poznane pod względem budowy chemicznej.

Ich właściwości fizyczne i chemiczne oraz fizyko-chemiczne zostały zbadane głównie dzięki pracom [1]), prowadzonym pod kierunkiem prof. Pilata w Laboratorjum Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej — co pozwoliło podzielić je na cztery charakterystyczne grupy; uczyniliśmy to przedewszystkiem ze względów praktycznych, celem ułatwienia orjentacii, bez potrzeby bliższego określania ich pochodzenia i charakterystycznych cech. Natomiast jeśli chodzi o ich charakter chemiczny, to było wiadome dotychczas tylko tyle, że sulfokwasy nie rozpuszczalne w oleju (α i γ) posiadają charakter bardziej aromatyczny, wykazując stosunek węgla do wodoru jak 1 : 1 — zaś kwasy w oleju rozpuszczalne (β i δ) zawierają wodoru znacznie więcej i są raczej typu hydroaromatycznego.

Bliższe poznanie ich budowy chemicznej było utrudnione przedewszystkiem dlatego, że miało się do czynienia ze skomplikowaną mieszaniną związków — co oczywiście czyniło pracę bardzo żmudną i niedającą pozytywnych wyników.

Dopiero należyte opracowanie sposobów preparatywnego oczyszczania tych mieszanin, a następnie jakościowego wykrywania sulfokwasów naftowych oraz metod analitycznych, pozwalających na ich ilościowe oznaczanie i oddzielanie od innych składników, popchnęło badania nasze znacznie naprzód.

Pozwolę sobie w krótkich słowach i tylko w zarysie zakomunikować wyniki tych badań.

Przedewszystkiem stwierdziliśmy, że sulfokwasy naftowe są kwasami silnemi i uwalniają kwasy mineralne z ich soli n. p. H_2SO_4 z Na_2SO_4, HCl z NaCl i t. p., podczas gdy kwasy naftenowe, wbrew danym w literaturze naukowej — są kwasami słabszemi i w analogicznych warunkach tego nie czynią [2]). Na tem stwierdzeniu oparliśmy początkowo metodę ilościowego oddzielania kwasów naftenowych od sulfonowych, stwarzając układ zawierający sulfokwasy w postaci soli, kwasy naftenowe zaś w postaci wolnej [2]). Metodę tę następnie znacznie uprościliśmy [3]), korzystając z odkrycia, że kwasy te zachowują się odmiennie wobec niektórych indikatorów; mianowicie kwasy sulfonowe reagują kwaśno wobec metyloranżu i kongo-czerwieni, kwasy naftenowe zaś neutralnie [2]). Fakt ten umożliwił stworzenie wyżej wspomnianego układu, potrzebnego do rozdzielenia kwasów, na drodze znacznie prostszej a przytem przy analizie ilościowej dokładniejszej. W końcu metodę tę rozszerzyliśmy, przeprowadzając równocześnie oznaczenie estrów kwasu siarkowego [3]); stwierdziliśmy mianowicie, że sole alkaliczne kwaśnych estrów kwasu siarkowego rozkładają się już w temp. powyżej 80°, co pozwala na ich jakościowe wykrywanie w mydłach sulfonowych, ponieważ w wypadku ich obecności występuje w mydłach, po ogrzaniu ich powyżej 80°, kwaśny odczyn wobec metyloranżu ($NaHSO_4$). Ilościowe zaś oznaczenie estrów wykonuje się pośrednio po ich hydrolizie.

W ten sposób została opracowana metoda, która pozwala na rozdzielenie dla celów preparatywnych mieszaniny, zawierającej olej mineralny, kwasy naftenowe względnie inne kwasy karbonowe, sulfokwasy i estry kwasu siarkowego — oraz na ilościowe oznaczenie tych składników obok siebie.

W czasie opracowywania ilościowej metody analitycznej odkryłem jakościową reakcję barwną na sulfokwasy naftowe, powstające pod działaniem koncentrowanego kwasu siarkowego i rozpuszczalne w oleju (β); mianowicie kwasy te tworzą barwną sól żelazową, rozpuszczalną piękną błękitną barwą w eterze etylowym [4]). Badania istoty tej reakcji doprowadziły do praktycznych wyników właśnie dzięki należytemu oczyszczeniu sulfokwasów od innych składników. Stwierdziliśmy, że β — sulfokwasy zawierają pochodne fenolów [3]), a więc fenolo-sulfokwasu o schematycznym wzorze:

$$R\begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases}$$

Źródłem ich są fenole zawarte w dystylatach i ulegające sulfonującemu działaniu koncentr. H_2SO_4. Okazało się jednak, że nie wszystkie

[1]) S. Pilat, J. Sereda u. W. Szankowski. Petroleum 29, Nr. 3 (1933).
E. Neyman a. S. Pilat. Ind. Eng. Cem. 26, 395, (1934).
S. Pilat u. W. Szankowski. Petroleum 31, Nr. 10 (1935).
J. Sereda. Berichte D. Ch. G. 68, 1933 (1935).

[2]) S. Pilat u. J. Sereda. Fettchem. Umschau 41, 171, 200, 237, (1934).

[3]) Wyniki badań przygotowuje się do publikacji.

[4]) J. Sereda. Petroleum 30, Nr. 19, (1934).

fenolo-sulfokwasy, tworzą błękitną sól żelazową; część ich tworzy sole żelazowe, rozpuszczalne w eterze barwą żółtą. Prawdopodobnie zależy to od położenia oksy-grupy względem grupy sulfonowej. Przez odszczepienie grupy sulfonowej izolowaliśmy fenole, których fenolowy carakter został stwierdzony. Przez następne sulfonowanie tych fenoli otrzymaliśmy z powrotem kwas sulfonowy o identycznych własnościach jak kwas wyjściowy.

W ten sposób po raz pierwszy zostały izolowane fenolo-sulfokwasy z produktów działania kwasu siarkowego na składniki ropy naftowej. Dalej poznana została budowa chemiczna jeszcze innej grupy sulfokwasów naftowych, a mianowicie produktów sulfonowania kwasów naftenowych — a zarazem wyjaśniona została kwestja samego sulfonowania tych ostatnich [3]). Zdania rozmaitych autorów, którzy próbowali sulfonować kwasy naftenowe, są podzielone. Jedni twierdzą, że kwasy naftenowe sulfonują się łatwo, drudzy zaś twierdzą wprost przeciwnie. Okazało się, że prawda leży jak zwykle pośrodku. Stopień sulfonowania kwasów naftenowych zależy bowiem przedewszystkiem od ich ciężaru drobinowego oraz od stężenia kwasu siarkowego. Koncentrowany H_2SO_4 działa tylko fizycznie, rozpuszczając kwasy naftenowe — dymiący zaś H_2SO_4 sulfonuje je tem łatwiej, im wyższy jest ich ciężar molekularny. Stąd głównie pochodzi rozbieżność zdań rozmaitych autorów, ponieważ badali oni prawdopodobnie różne pod względem ciężaru drobinowego kwasy naftenowe. Oczywiście, że również inne czynniki odgrywają tu rolę, nie mniej jednak ciężar drobinowy kwasów naftenowych ma dla ich sulfonowania znaczenie zasadnicze.

Jak z powyższego łatwo wywnioskować, nie było dotychczas żadnych danych doświadczalnych co do chemicznej budowy tych kwasów sulfonowych, ponieważ samo ich powstawanie było sporne. Obecnie po raz pierwszy zostało przez nas stwierdzonem, że kwasy sulfonowe, powstające wskutek sulfonowania kwasów naftenowych, są właściwemi kwasami sulfo-naftenowemi, t. zn., że są to sulfonowane kwasy naftenowe, posiadające w swej drobinie obok grupy karboksylowej jeszcze grupę sulfonową:

$$R\begin{cases} CO_2H \\ SO_2H \end{cases}$$

Sulfokwasy te nie są rozpuszczalne w eterze, a więc i w olejach mineralnych, dlatego też przechodzą do kwasu odpadkowego. Z przytoczonych danych wynika jasno, jak nieracjonalną jest nazwa „kwasy sulfo-naftenowe" używana często do dziś dnia dla produktów, które ani śladu tych kwasów nie zawierają. Chemiczny charakter omawianych kwasów sulfonaftenowych został ponad wszelką wątpliwość stwierdzony. Po odszczepieniu grupy sulfonowej otrzymano z powrotem kwasy naftenowe o identycznej liczbie kwasowej jak kwasy wyjściowe, rozpuszczalne w eterze i dające charakterystyczną reakcję Chariczkowa. Zawierały one jednak mniej wodoru aniżeli wyjściowe kwasy naftenowe, widocznie więc przed sulfonowaniem nastąpiła pod działaniem H_2SO_4 częściowa dehydrogenizacja.

Poznanie budowy cemicznej tych dwóch grup sulfokwasów naftowych rzuca odpowiednie światło na znajomość procesu rafinacji kwasem siarkowym, a w szczególności na działanie H_2SO_4 na składniki ropy naftowej.

Na zakończenie należy zaznaczyć, że opracowanie wspomnianych metod preparatywnych i analitycznych posiada znaczenie nie tylko dla badań naukowych, lecz także dla technicznych. Brak tych metod dawał się odczuwać również w przemyśle, albowiem omawiane produkty — aczkolwiek powoli — znajdują coraz to szersze zastosowanie. Opracowane metody analityczne nadają się ogólnie do analizy odpadków rafinacyjnych, i to bez zasadniczych zmian, zarówno dla ługów, proszków, jak też dla kwasów odpadkowych [3]), względnie produktów otrzymanych z odpadków rafinacyjnych. Poznanie zaś składu chemicznego odpadków arfinacyjnych, które często są balastem dla rafinerii, pozwoli niewątpliwie na racjonalne ich zużytkowanie i odpowiednie zastosowanie.

Inż. A. KISŁOW
S. A. „Pionier“, Lwów

Postęp i rozwój prac geofizycznych w Rosji Sowieckiej w ostatnich latach

Badania metodami geofizycznymi rozpoczęto w Rosji Sowieckiej jeszcze w 1926 r., początkowo tylko metodami grawimetrycznymi, a w dwa lata później zastosowano wszystkie dotychczas znane metody.

Badania szły w dwu kierunkach: z jednej strony dopomagać miały do rozwiązywania szeregu zagadnień natury geologicznej, z drugiej strony zostały podporządkowane bezpośrednio przemysłowi naftowemu (metody elektryczne).

Prace geofizyczne przeprowadzano początkowo w terenach znanych geologicznie, aby wypróbować ich wartość w znanych warunkach i opracować własną metodykę, a następnie przerzucano badania w tereny dotychczas nieznane. W ten sposób badaniami zostały objęte wszystkie tereny pokryte eksploatacją ropy: Kaukaz z częścią północną i północno-wschodnią, północne i wschodnie wybrzeża Morza Kaspijskiego, jakoteż tereny, pod względem roponośnym prawdopodobne a mianowicie: środkowy bieg Wołgi, przedgórze gór Uralskich i środkowa Azja. Prace zostały zorganizowane w ten sposób, że każdy teren był badany po kolei wszystkimi metodami, a to ze względu na stadium początkowe prac geofizycznych wogóle, a więc brak ustalonych poglądów przy interpretacji geologicznej, jako też ze względu na niedoskonałość samych metod, które notują tylko poszczególne elementy budowy stratygraficznej (np. metoda sejsmiczna refrakcyjna w serii warstw zbudowanych z anhydrytów i wapieni pozwala śledzić na tych samych terenach tylko wapienie, zaś metoda grawimetryczna tylko anhydryty).

Przy korelacji wyników otrzymano obraz w ogólności zupełnie jasny i przejrzysty i zgodny z dotychczasowymi poglądami geologów. Szczególnie ważne były wyniki prac geofizycznych w rejonie północnego Kaukazu, a zwłaszcza Emby, gdzie wykryto przeszło 100 nowych wysadów solnych (kupoł) i zdefiniowano cały szereg terenów, jako wykluczających wszelką możliwość istnienia złóż ropnych, zaoszczędzając w ten sposób niepotrzebne wydatki na kosztowne głębokie wiercenia poszukiwawcze.

Taki sukces badań geofizycznych pozwolił geofizykom rosyjskim zakreślić obszerny plan dalszych prac. Na najbliższy okres postanowiono zbadać około 750 000 km², włączając tereny, które dotychczas nie były brane zupełnie pod uwagę pod względem możliwości istnienia bitumów, a obecnie dzięki badaniom zostały zaopiniowane jako prawdopodobne.

Charakterystyczny jest pogląd geologów rosyjskich przy ocenie zadań i celów badań geofizycznych, przytoczony poniżej w dosłownym tłumaczeniu: „na struktury wykreślone metodami geofizycznymi nie można patrzeć jako na rzeczywisty i pełny obraz warunków głębinowych: na razie widzieć w nich można potężne narzędzie, zmniejszające błędy teoretycznej interpretacji geologów, redukujące kosztowne głębokie wiercenia poszukiwawcze i zwiększające szanse powodzenia w odszukaniu nowych pól naftowych. Geofizyka służy ściśle zakreślonym celom geofizycznym i rozwiązuje specjalne problemy i nie jest to winą geofizyki, jeżeli interpretacja pomiarów jest uciążliwa lub zgoła fałszywa. Należy zwiększyć zasób doświadczeń i pogłębić dotychczasowy stan wiadomości, a wtedy geofizyka stanie się potężnym środkiem przy rozwiązywaniu najbardziej skomplikowanych problemów geologicznych...“

Aby podołać tak olbrzymim pracom zwrócono uwagę na przygotowanie odpowiednich środków technicznych i dobór sił naukowych. Równocześnie powstał projekt powołania specjalnego instytutu geofizycznego, który by skupiał całość prac geofizycznych, przy współudziale geologów. Instytut ma być wyposażony w najnowsze urządzenia i laboratoria, aby uniezależnić się od importu zarówno instrumentów pomiarowych jak i sił pomocniczych z zagranicy.

Poniższa tabela podaje ilość poszczególnych grup oraz koszty badań geofizycznych wykonanych w Rosji Sowieckiej.

Metody	1928		1929		1930		1931		1932		1933		1937	
	ilość grup	tys. rb.	ilość grup	tys. rb.	ilość grup	tys. rb.	ilość grub	tys. rb.	ilość grup	tys. rb.	ilość grup	tys. rb.	ilość grup	tys. rb.
elektryczne	10	140	17	290	39	843	49	1 450	59	2 290	64	—	152	—
magnetyczne	12	91	12	75	18	283	35	1 280	65	2 531	27	—	90	—
grawimetryczne	6	54	6	65	11	164	11	360	12	419	41	—	133	—
sejsm. refleks.					6	108	6	350	7	418	9	—	35	—
radioakt. term.	5	20	7	31	6	29								
razem	33	305	52	461	80	1 427	102	3 440	143	5 718	141	—	410	—

Dane za lata 1928—1932 są zaczerpnięte z broszury J. Koenigsbergera (Leipzig, 1934), reszta z planu projektowanego w roku 1932.

Personel: 96 inżynierów i 245 techników.

Partie polowe są wyposażone w najlepsze środki lokomocji aż do łodzi motorowych i samolotów włącznie; przewiduje się urządzenie stacji nadawczo-odbiorczych radiowych dla bezpośrednich połączeń z biurem centralnym. Każda grupa posiada biuro polowe, gdzie, dla prawidłowego projektowania bieżących prac w terenie, interpretuje się natychmiast otrzymane wyniki.

Ciekawe jest porównanie wydajności prac dwu grup elektrycznych, różniących się wyposażeniem technicznym: grupa lepiej wyposażona w tym samym czasie miała efekt 80 razy większy niż grupa gorzej wyposażona.

Literatura:

W. A. Sielskij: Prace geofizyczne w służbie przemysłu naftowego. Moskwa, 1933.

Ponowny rozwój światowej produkcji samochodów

Znaczny ubytek, jakiego doznała światowa produkcja pojazdów mechanicznych na skutek światowego kryzysu gospodarczego, wyrównany został w znacznej mierze w roku ubiegłym. We wszystkich prawie krajach można stwierdzić nie tylko osiągnięcie dawnego poziomu produkcji, lecz również — w poszczególnych przypadkach — nawet przekroczenie najwyższych poprzednio cyfr z okresu przedkryzysowego.

Wedle zestawień statystycznych, ogłoszonych niedawno przez Ligę Narodów, wyniosła światowa produkcja samochodów (bez uwzględnienia Italii) w 1935 r. łączną liczbę 5 172 000 wozów, podczas gdy w 1934 r. wyprodukowano 3 724 000 wozów, a w 1932 r. t. j. w okresie największej depresji kryzysowej — tylko 1 980 000 wozów. Produkcja samochodów z 1935 r. porównana z wynikiem maksymalnym 6 315 000 wozów, osiągniętym w 1929 r. wykazuje przybliżenie się do tej normy maksymalnej w wysokości 81,8%; stosunek ten wynosił w okresie najniekorzystniejszym tylko 31,4%. Rok bieżący przyniesie niewątpliwie dalszą poprawę światowej produkcji samochodów.

Miejsce naczelne w produkcji samochodów zajmują nadal Stany Zjednoczone, uczestnicząc w produkcji światowej 1935 r. w wysokości 77,5% (73,9% w w 1934 r. — 84,8% w 1929 r.). W dalekim odstępie, wyprzedzając jednak znacznie inne kraje, zdąża za Stanami Zjednoczonymi Anglia, zajmując drugie miejsce; produkcja angielska, dotknięta w nieznacznej tylko mierze wpływami kryzysu gospodarczego, była w 1935 roku o 73% większa, niż w ostatnim roku przed nastaniem depresji gospodarczej. Francja, której przemysł samochodowy przewyższył w 1929 r. wysokością produkcji wszystkie inne kraje europejskie, spadła obecnie z pierwszego miejsca na trzecie. Miejsce Francji zajęły w Europie Niemcy, wykazujące w roku ub. produkcję przeszło dwukrotnie większą, niż w najlepszym roku przedkryzysowym.

Zmiany intensywności produkcyjnej dokonywały się w poszczególnych krajach odmiennie, zależnie od rozmaitych oddziaływań natury koniunkturalnej i od niejednakowej polityki samochodowej rządów. Zmiany w dziale produkcji pojazdów mechanicznych, jakie dokonały się w poszczególnych krajach w ciągu ostatnich lat, uwidocznione są w następującym zestawieniu:

Produkcja pojazdów mechanicznych
w 1000 wozów.

	1929	1931	1932	1934	1935
U. S. A.	5 358	2 390	1 371	2 753	4 009
Wielka Brytania	241	226	248	355	417
Niemcy	101	70	51	175	245
Kanada	262	82	61	117	173
Francja	254	201	172	187	166
Rosja	1	4	24	72	97
Italia	60	26	29	46	*)
Czechosłowacja	15	16	13	9	8
Inne kraje	23	13	11	10	10

*) = nie ogłoszone.

Produkcja samochodów we wszystkich krajach europejskich wyniosła w 1935 r. łączną liczbę 890 000 wozów, t. j. o 111 000 więcej, niż w 1934 r. Przekroczono zatem stan najniższy z 1932 r. o 367 000, stan najwyższy z 1929 r. o 196 000 wozów.

Udział Europy w światowej produkcji samochodów wzrósł wprawdzie od początku przesilenia gospodarczego z 10,9% na 17,2%, niemniej jednak uznać należy wzrost ten za niewystarczający w stosunku do rosnących szybko wymogów gospodarczych i kulturalnych krajów europejskich.

Zwłaszcza przy porównaniu stosunków europejskich z amerykańskimi widać jasno, że palące postulaty motoryzacyjne zostały urzeczywistnione w poszczególnych krajach Europy w stopniu na ogół niewystarczającym. Wyniki, osiągnięte w tej dziedzinie w ciągu trzech lat ostatnich, uwidocznione są w następującym zestawieniu, opracowanym przez „Arbeitsgemeinschaft für das Kraftfahrwesen in Österreich“ (A. K. Ö.) na podstawie publikacji „Bureau Permanent International des Constructeurs d‘Automobiles“ w Paryżu[1]).

[1]) „Tankstation u. Garagenbetrieb“, Nr. 6, 1936.

Sprzedaż samochodów w latach 1933, 1934, 1935.

Kraj	Rok	Samochody osobowe	1935 w stosunku do 1934 %	1935 w stosunku do 1933 %	Samochody ciężarowe i autobusy *)	1935 w stosunku do 1934 %	1935 w stosunku do 1933 %
Bułgaria (import)	1933	31	+ 68,8	+ 493,5	*) 38	+ 665	+ 765
	1934	109			*) 43		
	1935	184			*) 329		
Dania	1933	5 376	— 17,6	+ 3,1	2 364	— 10,6	+ 1,2
	1934	6 731			2 677		
	1935	5 544			2 393		
Niemcy	1933	81 974	+ 37,4	+ 119,7	11 536	+ 44	+ 193
	1934	130 960			23 488		
	1935	180 113			33 798		
Estonia (import)	1933	69	+ 152	+ 423	28	+ 131	+ 1 164
	1934	143			153		
	1935	361			354		
Finlandia	1933	182	+ 86	+ 528	658	+ 29	+ 199
	1934	613			1 527		
	1935	1 145			1 970		
Francja	1933	148 964	— 7,48	— 5,21	28 220	— 12	— 25
	1934	152 624			24 063		
	1935	141 205			21 062		
Irlandia (wolne państwo)	1933	3 102	+ 27	+ 90,3	*) 985	+ 26	+ 96
	1934	4 650			*) 1 537		
	1935	5 914			*) 1 936		
Grecja	1933	244		+ 33	*) 215	+ 60	+ 432
	1934	324			*) 713		
	1935	325			*) 1 144		
Wielka Brytania	1933	183 059	+ 21,8	+ 50,8	*) 63 301	+ 4,3	+ 28
	1934	226 631			*) 77 833		
	1935	276 018			*) 81 227		
Italia (9 miesięcy)	1933	21 412	— 8,5	— 0,5	3 046	+ 18,5	+ 13
	1934	23 288			2 909		
	1935	21 305			3 448		
Jugosławia (import)	1933	282	+ 100	+ 247,5			
	1934	490					
	1935	980					
Łotwa (import)	1933	27	+ 39,8	+ 511	31	+ 43	+ 464
	1934	118			122		
	1935	165			175		
Litwa (import)	1933	60	— 28,7	— 13,3	42	— 14,2	+ 140,8
	1934	73			119		
	1935	52			102		
Holandia (import)	1933	14 385	— 5,3	— 30,4	2 514	— 26,9	+ 25,1
	1934	10 579			4 305		
	1935	10 017			3 145		
Norwegia	1933	1 444	+ 33	+ 133	*) 1 689	+ 10,6	+ 78
	1934	2 532			*) 2 720		
	1935	3 369			*) 3 008		
Irlandia północna	1933	3 484	+ 27,2	+ 54,6	*) 1 003	+ 10,6	+ 35
	1934	4 235			*) 1 225		
	1935	5 387			*) 1 355		
Austria	1933	1 433	+ 25,4	+ 54,3	550	+ 55	+ 36
	1934	1 763			483		
	1935	2 211			748		
Portugalia	1933	2 071	+ 15,9	+ 63,1	918	+ 28,2	+ 96,2
	1934	2 914			1 405		
	1935	3 377			1 801		
Rumunia	1933	1 024	+ 13	+ 53	*) 440	— 2,6	+ 59
	1934	1 363			*) 719		
	1935	1 567			*) 700		

Kraj	Rok	Samochody osobowe	1935 w stosunku do 1934 %	1935 w stosunku do 1933 %	Samochody ciężarowe i autobusy *)	1935 w stosunku do 1934 %	1935 w stosunku do 1935 %
Szwecja	1933	6 062	+ 39	+ 133	*) 3 428	+ 18,2	+ 93
	1934	10 151			*) 5 597		
	1935	14 112			*) 6 615		
Szwajcaria	1933	8 845	— 5,6	— 0,4	1 222	— 21,4	— 11,2
	1934	9 334			1 315		
	1935	8 813			1 083		
Hiszpania	1933	10 430	+ 13,9	+ 51,6	5 027	+ 4	+ 60
	1934	13 883			7 721		
	1935	15 808			8 041		
Czechosłowacja	1933	8 046	— 5,2	+ 4,8	*) 882	+ 3,6	— 5,8
	1934	8 901			*) 802		
	1935	8 437			*) 831		
Węgry	1933	386	+ 88	+ 345,3	52	+ 74	+ 251,9
	1934	915			105		
	1935	1 719			183		
Stany Zjednoczone	1933	1 493 794	+ 45,3	+ 85,7	245 869	+ 26,4	+ 107,7
	1934	1 888 557			403 886		
	1935	2 743 908			510 683		

*) = pojazdy mechaniczne łącznie.

Jak widać z powyższego zestawienia, zachodzi we wszystkich krajach stały związek między polityką motoryzacyjną, stosowaną przez poszczególne rządy, a zależnym od niej rozwojem komunikacji mechanicznej. Kraje, w których przemysł samochodowy pracuje wśród warunków nie sprzyjających, wykazują w dziale automobilizmu bądź przebieg wsteczny, bądź też słabą tylko tendencję rozwojową; pozytywne wyniki osiągnięto jedynie tam, gdzie rząd udziela przemysłowi samochodowemu wydatnego poparcia i opieki, stosując jednolitą i planową akcję motoryzacyjną — a więc przede wszystkim w Niemczech, w Austrii, na Węgrzech i w niektórych krajach bałtyckich.

Obok względów natury fiskalnej, wpływają również na rozwój komunikacji mechanicznej pewne szczególniejsze momenty polityczne i gospodarcze; we Włoszech n. p. ucierpiał przemysł samochodowy znacznie na skutek ograniczeń, spowodowanych sankcjami — Czechosłowacji, we Francji, na Litwie i w Szwajcarii zauważyć natomiast można było ujemne oddziaływanie ogólnych napięć i trudności gospodarczych.

Rozpięcie między krajami o wysokim stopniu motoryzacji, a prawie wszystkimi krajami, posiadającymi motoryzację niedostatecznie rozwiniętą, wykazuje jednak stałą, choć powolną dążność do poprawy.

Tendencje rozwojowe w produkcji i konsumcji parafiny

Produkcja parafiny stanowi zaledwie 0,2% światowej produkcji przetworów naftowych. Mimo niewielkie rozmiary produkcji, odgrywa jednak parafina, jako wysoko wartościowy produkt przeróbki ropy surowej oraz jako artykuł pierwszej potrzeby we wszystkich krajach, bardzo znaczną rolę w międzynarodowej gospodarce naftowej.

Ilość parafiny, produkowanej w poszczególnych krajach, zależy nie tyle od ilości, ile raczej od jakości. tj. od składu chemicznego ropy surowej, w krajach tych wydobywanej. W rodzajach ropy surowej zachodzą pod tym względem różnice bardzo znaczne; niektóre gatunki ropy nadają się w wysokim stopniu do wytwarzania parafiny, inne dostarczają parafiny w ilościach bardzo nikłych, inne wreszcie nie posiadają wogóle żadnej wartości dla omawianego działu produkcji. To też rola parafiny w całokształcie gospodarki przemysłu naftowego nie jest we wszystkich krajach jednakowa. Istnieją kraje, posiadające wysoką produkcję ropy surowej, a nie posiadające prawie zupełnie produkcji parafiny; do krajów tych należy np. Wenezuela. Niektóre kraje natomiast, jak np. Indie Brytyjskie i Burmak, gdzie produkcja ropy surowej jest niewielka — dostarczają bardzo znacznych ilości parafiny dla międzynarodowego handlu.

O stopniu zależności produkcji parafiny od składu chemicznego dobywanej w danym kraju ropy świadczą dobitnie zmiany, jakie dokonały się w latach ostatnich w przemyśle naftowym amerykańskim. W 1935 r. zanotowano w Sta-

nach Zjednoczonych roczny przyrost produkcji ropy surowej, wynoszący 1 150 000 cyst., oraz roczny przyrost ilości ropy przerobionej, wynoszący 943 000 cyst.; produkcja parafiny zmniejszyła się równocześnie o 8 450 ton. Nierównomierność tę należy w pierwszej mierze przypisać faktowi wydobycia w 1935 r. mniejszej, niż w latach ubiegłych, ilości ropy parafinowej.

Ropa surowa nie jest zresztą jedynym surowcem, z którego dobywa się parafinę; w Szkocji, w Estonii i w Mandżukuo istnieje produkcja parafiny z łupków naftowych, w Niemczech wytwarza się dość znaczne ilości parafiny z węgla brunatnego.

Mimo ścisłego na ogół związku między wytwarzaniem parafiny a przemysłem naftowym, zachodzą pomiędzy oboma tymi działami pewne różnice strukturalne, wywołane zależnością od różnych czynników technicznych i gospodarczych, a przejawiające się nierównomiernością okresowej wysokości produkcji.

Konsumcja parafiny, posiadającej wiele rozmaitych zastosowań technicznych, rozwija się nierównomiernie z konsumcją płynnych przetworów naftowych; stanowisko parafiny na rynku międzynarodowym jest też zasadniczo odrębne. Parafina wykazała np. znaczną odporność na wpływy przesilenia gospodarczego, oddziaływujące ujemnie na całą resztę przemysłu naftowego; np. ilość parafiny, zakupywanej przez fabryki świec, nie zmniejszyła się w okresie kryzysu prawie zupełnie.

Jakkolwiek nie istnieją dokładne zestawienia statystyczne, dotyczące światowej produkcji i światowej konsumcji parafiny, to jednak na podstawie badań, przeprowadzonych w poszczególnych krajach, ustalić można dla obu tych działów liczby następujące:

Parafina (w tonach):

Rok	Produkcja		Konsumcja	
	światowa	polska	światowa	polska
1931	430 000	31 800	450 000	8 400
1932	420 000	27 700	430 000	7 900
1933	445 000	29 600	490 000	8 400
1934	460 000	28 400	435 000	7,600
1935	440 000	25 100	450 000	8 300

Z liczb, przytoczonych w powyższym zestawieniu, wynika, że w okresie przesilenia gospodarczego uzyskiwano pokrycie potrzeb konsumcyjnych drogą zmniejszania istniejących zapasów parafiny. Co do wysokości tych zapasów w poszczególnych krajach nie posiadamy poza Polską dokładnych danych statystycznych; jedynie o zapasach parafiny w Ameryce wiadomo, że zmniejszyły się one w okresie od końca 1930 r. po koniec 1935 r. z ilości 105 500 ton na 52 000 ton. Dokładniejsze dane statystyczne, opracowane przez Bureau of Mines dla Stanów Zjednoczonych — a więc dla kraju, uczestniczącego w 50% w światowej produkcji parafiny — zawarte są w następującym zestawieniu:

Przemysł parafinowy w Stanach Zjednoczonych
(w tonach)

Rok	Produkcja	Import	Konsumcja krajowa	Eksport	Zapasy z końcem roku
1930	248 036	13 819	110 050	133 170	105 724
1931	217 000	16 856	125 321	132 057	82 201
1932	208 600	15 116	120 214	106 956	74 376
1933	213 436	16 752	160 578	112 699	31 288
1934	213 544	16 951	109 107	90 435	61 880
1935	204 654	8 939	118 379	104 969	52 125

Po Stanach Zjednoczonych, zajmują w dziale produkcji parafiny miejsce następne — Indie Brytyjskie, Burmah i Holenderskie Indie Wschodnie; każdy z tych krajów wytwarza 50—60 000 ton parafiny rocznie. Z kolei idą: Polska, Rosja, Wielka Brytania, Meksyk i Mandżukuo; roczna produkcja parafiny waha się w tych krajach od 10 000 do 30 000 ton. Niemcy produkują około 18 000 ton parafiny rocznie.

Zastosowania przemysłowe parafiny nie ograniczają się do fabrykacji świec, która uczestniczy obecnie w światowej konsumcji parafiny w wysokości 65%. Parafina odgrywa rolę wciąż ważniejszą, jako środek do impregnowania papieru, dalej przy sporządzaniu opakowań żywności i lekarstw, przy fabrykacji naczyń, materiałów izolujących, oraz materiałów, służących do czyszczenia i do polerowania. W medycynie i w kosmetyce znajduje parafina również coraz większe zastosowanie.

Podajemy dane statystyczne, dotyczące eksportu parafiny z ważniejszych krajów produkujących:

Eksport parafiny (w tonach)

	1930	1931	1932	1933	1934	1935
Stany Zjednoczone	132 860	131 750	106 710	112 610	90 340	106 370
Indie Brytyjskie	62 170	52,430	47 860	52 850	47 850	48 950 [1])
Holend. Indie Wsch.	29 590	41 480	38 970	51 590	55 240	53 050
Polska [2])	23 730	21 910	20 050	22 180	18 590	19 220
Wielka Brytania	7 130	10 130	6 030	5 790	3 820	5 220
Wielka Brytania (reeksport)	15 070	12 880	4 870	130	620	390
Rumunia	2 370	5 520	4 610	5 600	5 500	4 560

[1]) 11 miesięcy

[2]) cyfry tu przytoczone różnią się nieco od źródeł polskich.

Import parafiny przedstawia się w krajach europejskich następująco (w tonach):

	1930	1931	1932	1933	1934	1935
W. Brytania	72 170	66 630	60 560	53 130	51 630	57 970
Italia	27 090	25 150	23 800	26 680	26 090	a)
Niemcy	12 480	12 870	14 930	18 780	21 550	18 980
Francja	7 810	6 430	5 220	4 360	1 640	670
Belgia	5 230	7 180	7 400	8 900	7 360	5 570
Hiszpania	8 710	8 030	4 728	7 780	5 290	8 470
Holandia	6 790	6 450	8 400	5 200	3 240	3 150
Szwecja	4 460	3 500	2 770	3 180	3 520	5 170

a) nieznane.

Poza krajami europejskimi, importującymi znaczniejsze ilości parafiny, stanowi ten przetwór stałą pozycję przywozu w Chinach, Japonii, Afryce Południowej, w Chile i w Argentynie

Dzięki daleko posuniętej organizacji handlu parafiną oraz przystosowaniu produkcji do konsumcji, nie notowano — i to nawet w pierwszych latach przesilenia gospodarczego — poważniejszych wahań ceny parafiny. Parafinę czystą 122—125° F (50—52° C) notowano „fob New York" jak następuje (ceny w centach na 1 lb):

Rok	Cena najniższa	Cena najwyższa
1930	3	4
1931	$2^3/_4$	$3^1/_6$
1932	$2^3/_4$	$3^1/_8$
1933	$2^3/_4$	$4^1/_2$
1934	$4^1/_2$	$4^3/_4$
1935	4	$4^3/_4$

Różnorodne zastosowania techniczne parafiny przyczyniły się do powstania nowych, zdolnych do rozwoju gałęzi przemysłu, wychodzących poza bezpośredni zakres przemysłu naftowego.

ar.

Zbiorniki żelbetowe na ropę

Poniżej publikujemy, zamieszczone w czasopiśmie „Cement", ciekawe uwagi na temat zastosowania betonu do konstrukcji podziemnych zbiorników żelbetowych na olej gazowy. Artykuł opracowany został przez inż. W. Bobra z udziałem inż. J. Nechaya dla pewnej instytucji, która ma zamiar budować te zbiorniki w większej ilości i chciała się upewnić, czy beton będzie materiałem do tego celu odpowiednim.

Przy badaniu odporności betonu na wpływ ropy, magazynowanej w zbiorniku podziemnym, chodzi o stwierdzenie, czy wpływ ten, nawet po upływie długiego czasu, nie jest szkodliwy, a zatem czy budowa żelbetowych zbiorników na ropę nie przedstawia jakiegokolwiek niebezpieczeństwa.

Niebezpieczeństwo to może być dwojakie:

1) przeciekanie ropy przez beton, a tym samym utrata uojemności zbiornika i

2) szkodliwe działanie ropy na beton, który pod jej wpływem może utracić tak znaczną część swej wytrzymałości, że spowoduje to z czasem nawet zawalenie się zbiornika.

Szczelność ścian zbiornika na przeciekanie ropy da się łatwo uzyskać przez wykonanie odpowiednio ścisłego betonu; osiągniemy to, stosując dobrze uziarnione kruszywo, o znacznej stosunkowo ilości drobnych ziarn piasku, dając na 1 m³ betonu najmniej 350 kg doborowego cementu i zapewniając bardzo szczelne ułożenie betonu w deskowaniu. Są to środki łatwo osiągalne w naszych warunkach przez uczciwego przedsiębiorcę budowlanego.

O ileby beton taki wykazywał mimo to pewne miejsca niezupełnie szczelne, to przy rysach włoskowatych, nie przechodzących na wskróś betonu (ściany zbiornika), nastąpi samouszczelnienie się betonu przez zatkanie rys ropą. Aby jednak wypadek taki nie zaszedł, dajemy na powierzchni betonu warstwę ochronną z szczelnej zaprawy cementowej, przyrządzonej szczególnie starannie i na powierzchni gładko zatartej. Powłoka ta, jak wykazały liczne doświadczenia krajowe (np. zbiornik Tow. „Standart-Nobel w Polsce" w Libuszy na Podkarpaciu z r. 1924) i zagraniczne, jest zupełnie wystarczająca dla nieprzepuszczania takich olejów mineralnych.

Inaczej należałoby postąpić, gdyby w grę wchodziły produkty ropy o wysokiej temperaturze (podgrzewane), albo bardzo lekkie (np. gazolina lub benzyna). Wtedy przeciekanie przez beton jest możliwe. Jednak wypadek ten w naszych rozważaniach nie zachodzi, bowiem zbiorniki nasze będą stale pod ziemią, o temperaturze produktu około 6°, zaś magazynowanie w nich benzyny lub innych lekkich olejów mineralnych nie jest przewidziane.

Jednakże nawet i w tym wypadku nie zajdzie niebezpieczeństwo przeciekania, bowiem w czasie, w którym będzie mogła nastąpić zmiana przeznaczenia zbiorników (t. j. z oleju gazowego na benzynę), nastąpi taki wzrost wytrzymałości betonu i jego szczelności, oraz tak dokładne zasklepienie porów w zaprawie cementowej, że przeciekanie będzie nie do pomyślenia.

Literatura techniczna daje nam na ten temat bogaty materiał. I tak, np. w „Eng. News Record" z r. 1921, str. 261, czytamy, że w Kanadzie wybudowano w r. 1920 żelbetowy zbiornik na 25 000 m³ meksykańskiej ropy naftowej. W warunkach przetargowych żądano, aby wnętrze zbiornika powleczone było kilkakrotnie rozczynem szkła wodnego. Jednakże przy wykonywaniu budowy zaniechano tego, ponieważ badania,

specjalnie w tym celu przeprowadzone wykazały, że zatarty beton jest wystarczająco szczelny. Wykonano mianowicie mały zbiornik próbny o powierzchni dna około 1 m² i o grubości ścian 23 cm i napełniono go ropą pod ciśnieniem słupa oleju wysokości 8,85 m. Po 30-tu dniach stwierdzono, że zawartość zbiornika nie uległa żadnej zmianie, mimo iż temperatura ropy wynosiła 56°.

Podobnie korzystne wyniki zastosowania betonu przy budowie zbiorników na ropę opisane są w pracy prof. Kleinlogla i prof. Grafa p. t. „Einflüsse auf Beton", rozdział „Mineralöle", w piśmie „Eng. News Record", „Zement" i innych.

Ujemny wpływ ropy na beton jest czynnikiem znacznie ważniejszym niż możliwość przeciekania ropy przez ściany zbiornika; gdy mianowicie szczelność betonu z biegiem czasu stale rośnie, to wytrzymałość betonu, niszczonego przez ropę, malałaby z postępem rosnącym. Jednakże stwierdzić należy, że węglowodory naftowe nie szkodzą betonowi; przeciwnie, przyczyniają się one do zagęszczenia zewnętrznej powierzchni betonu i powiększenia jego szczelności. Jako praktyczny dowód tego zjawiska niech posłuży fakt, że w handlu znajduje się wiele przetworów ropy naftowej do uszczelnienia betonu, jak np. znany w Polsce „wodochron" i „szczelnit", wyrabiany przez Tow. Naftowe „Galicja". Środkami tymi powleka się powierzchnie konstrukcji betonowych, narażonych na przeciekanie wody, z bardzo dobrym wynikiem (np. duże zbiorniki wodociągowe w Białymstoku i wiele innych). Wiemy również, że materiałami tymi uszczelnia się powierzchnie mostów żelbetowych, teras i t. p.

Wszelkie zatem obawy co do zastosowania betonu do budowy zbiorników na ropę należy uznać za bezpodstawne, szczególnie w warunkach polskich, gdyż nasze doskonałe cementy dają beton o bardzo wysokiej wytrzymałości, osiągającej po 28 dniach bez trudu 300 kg/cm². W literaturze technicznej, zwłaszcza niemieckiej i francuskiej, spotyka się głosy, przemawiające za ostrożnością w stosowaniu betonu do budowy zbiorników na ropę. Jako dowód przedstawiają ci autorzy wyniki z przechowywania kostek betonowych w nafcie w przeciągu 1—6 miesięcy. Wtedy wytrzymałość tych kostek była o 10 do 30% niższa niż zanurzonych w wodzie, co by oznaczało, że nafta wpływa ujemnie na beton. Lecz należy zauważyć, że cementy, użyte do tych prób, dawały po 28 dniach najwyżej 260 kg/cm², podczas gdy wytrzymałość normalna polskich cementów wynosi najmniej 550, a często nawet ponad 650 kg/cm² po 28 dniach. Dla tak wysokich wytrzymałości ujemnego wpływu ropy nie można się obawiać.

Na zakończenie podajemy opinje z literatury amerykańskiej z tego powodu, ponieważ zbiorniki betonowe i żelbetowe do przechowywania olejów mineralnych rozpowszechniły się głównie w Stanach Zjedn. A. P., szczególnie podczas wojny światowej, gdy ceny blachy żelaznej znacznie podskoczyły, ponadto zaś otrzymanie blachy potrzebnej jakości i wymiarów było utrudnione.

W amerykańskim przemyśle naftowym zbiorniki tego typu przyjęły się głównie w kopalniach ropy naftowej, a w mniejszym stopniu w składach handlowych. W rafineriach żelbetowe zbiorniki nadziemne nie zyskały prawa obywatelstwa ze względu na niemożliwość ich przenoszenia, oraz na możliwość powstawania rys przy dużych zmianach termicznych (np. chłodna ropa w zbiorniku od zewnątrz silnie nagrzewanym przez słońce). Celem uniknięcia wpływów wahań temperatury zewnętrznej, zbiorniki żelbetowe budowano z reguły jako podziemne, względnie zagłębione przynajmniej na 2/3 swej wysokości.

Przy budowie zbiorników żelbetowych ważną sprawą jest wybór gruntu. Mówiąc o możliwości stosowania zbiorników żelbetowych na oleje mineralne David T. Day pisze („Handbook of the Petroleum Industry", David T. Day, tom 22 str. 86, New York 1922): „przed ustawieniem zbiornika żelbetowego należy się upewnić, czy rodzaj gruntu jest odpowiedni i czy zbiornik może być wybudowany bez niebezpieczeństwa nierównomiernego osiadania i tworzenia się rys. Bywają bowiem miejscowości (np. w Stanach Zj. Am. Półn. tereny dolnego Missisipi), gdzie budowa żelbetowych zbiorników ze względu na słaby grunt jest niemożliwa, względnie gdzie z powodu złego gruntu, koszty budowy są bardzo wysokie".

Praktyka amerykańska (dzieło wyżej cytowane, tom II, str. 127 — 135) podaje, że żelbetowe zbiorniki rozpowszechniły się, zwłaszcza w Zachodnich Stanach A P ., zarówno u firm naftowych, jak i na kolejach, do przechowywania płynnego opału. Dały one doskonałe wyniki w zastosowaniu do ciężkich i średnich olejów mineralnych.

Użycie żelbetowych zbiorników do benzyny nie okazało się udatne, gdyż technicznie jest bardzo trudno uzyskać nieprzepuszczalność betonu dla tak lekkiego produktu. Natomiast całkowicie dobre wyniki dało zastosowanie takich zbiorników na ropy, oleje opałowe, oleje gazowe i na dystylaty olejów smarowych. Jako wewnętrzne wykończenie stosuje się w Ameryce zwykłe pokrycie ścian wewnętrznych zaprawą cementową, a często nawet obchodzono się bez tego. Na ogół jednak przestrzega się, aby wewnętrzna powierzchnia ścian i podłoga były pokryte szczelną zaprawą cementową, narzuconą możliwie na świeży beton, gładko zatartą i ewentualnie pokrytą szkłem wodnym lub innym odpowiednim środkiem.

Wpływ oleju mineralnego na beton według źródeł amerykańskich („Oil Storage Tanks and Resorvoirs", Departament of the Interior, Bureau of Mines, by C. P. Bowie, Washington 1918, str. 32 — 35 i 54 — 57) przedstawia się następująco. O ile przy budowie zbiornika żelbetowego wykonano robotę należycie i dano od wewnątrz szczelną zaprawę, beton będzie nie-

wątpliwie odporny na działanie ropy. Liczne próbki betonu, wyrąbane ze zbiorników żelbetowych, w których magazynowana była ropa przez 5 lat przy wysokości słupa ropy do 20 stóp, wykazały zupełną nieprzenikliwość ropy w głąb betonu. H. B. Truett, główny inżynier Wydziału Opału Płynnego Kolei Południowego Pacyfiku (Southern Pacific Railroad) zbadał należący do tej kolei żelbetowy zbiornik o pojemności 750 000 baryłek po kilkunastu latach służby i znalazł wewnętrzną wyprawę w doskonałym stanie. Po wyrąbaniu wyprawa okazała się wszędzie jasnego koloru bez śladów przenikania w głąb oleju, ani też nie posiadała jakichkolwiek śladów osłabienia przez olej. Badania laboratoryjne, przeprowadzone w Ameryce przez prof. W. E. Perden'a wykazały, że dobrze zatarta zaprawa cementowa lub gładka powierzchnia betonu nie reaguje zupełnie na wpływ olejów mineralnych.

W końcu podajemy kilka przykładów wykonania żelbetowych zbiorników podziemnych na ropę w Ameryce:

a) Zbiornik rafinerii w Oklahoma, wybudowany w r. 1916 na przechowywanie lekkiego oleju o cięż. gat. 0,812 okazał się w ciągu 3 lat bez zarzutu, w r. 1919 przystąpiono więc do budowy dalszych takich zbiorników;

b) El Paso and Southwestern Railroad Co. magazynuje w szeregu stacji olej opałowy o c. g. od 0,910 do 0,833 w zbiornikach żelbetowych o średnicy 12 stóp i wysokości 6 stóp. W ciągu 5 lat nie zarejestrowano żadnego wypadku przeciekania zbiornika, choć nie stosowano żadnych środków do uzyskania ich nieprzepuszczalności;

c) Firma naftowa „San Antonio“ Teksas, posiada zbiorniki żelbetowe, w których od 12 lat przechowuje olej gazowy o c. g. 0,872 bez żadnych uszkodzeń betonu lub ubytku zawartości zbiorników.

Streszczając powyższe, należy stwierdzić, że zastosowanie żelbetowych zbiorników do przechowywania ropy oraz średnich i ciężkich olejów mineralnych, nie powinno i nie może budzić żadnych uzasadnionych obaw, szczególnie jeżeli chodzi o żelbetowe zbiorniki podziemne.

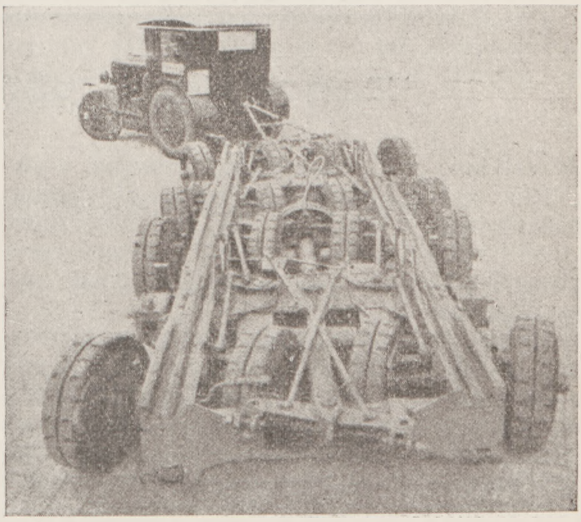
Pojazdy samochodowe do przewozu wagonów po drogach bitych

Pod powyższym tytułem ukazał się interesujący artykulik w „Przeglądzie Mechanicznym“ Tom I Nr. 17, który poniżej publikujemy, ilustrując artykuł kliszami uzyskanymi z Redakcji „Przeglądu“.

Coraz bliższe sprzęgnięcie ruchu kolejowego z samochodowym wyraziło się m. in. w budowie specjalnych pojazdów, przewożących ładunki wagonowe po drogach kołowych. Koleje niemieckie posiadały już na początku r. b. 16 takich pojazdów, zaś dalszych 45 znajdowało się w budowie. Zagadnieniu tych środków przewozu poświęcony został niedawno specjalny zeszyt czasopisma „Reichsbahn“, streszczony w wydawnictwie „Przegl. zagr. piśm. kolejowego“, skąd czerpiemy nasze informacje. Rozpowszechnianiu się tych pojazdów sprzyja nietylko udane ich rozwiązanie konstrukcyjne, zapewniające ogromną zwrotność i wydajność pracy, ale i względy na uproszczenie eksploatacji — uniknięcie drogich urządzeń przeładunkowych i łatwe dostosowanie pojazdów do warunków ruchu na nawierzchni dróg kołowych (rys. 1 i 2).

Do urządzeń pomocniczych, szczegółowo opisanych we wspomnianym zeszycie pisma niemieckiego należy przede wszystkim ruchomy tor odstawczy na 3-ch kołach z oponami gumowymi, pozwalający na pozostawienie przewożonego wagonu w dowolnym miejscu drogi, podwórza wytwórni i t. d. Tor odstawczy jest bardzo lekki (ok. 1 500 kg) i kalkuluje się w cenie ok. 1 mk. niem. za 1 kg wagi. Przewozić go może zwykły samochód ciężarowy, jako przyczepkę.

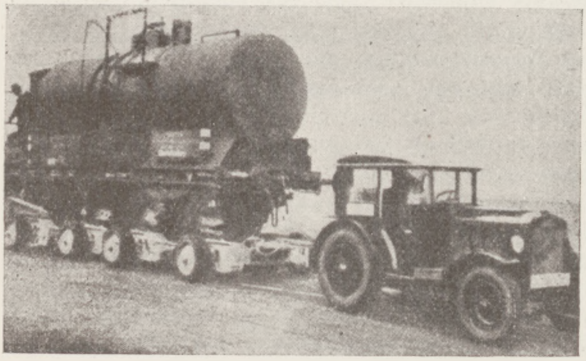
Do przestawiania wagonu kolejowego na podwozie, na którym wagon jest przewożony po drogach kołowych, służy obrotnica z podnośnikiem hydraulicznym.



Rys. 1.

Omawiane pojazdy oddały bardzo cenne usługi m. in. przy dowozie materiałów na budowie osiedli (w braku bocznicy), przy budowie dróg (dowóz żwiru, tłucznia i t. d).

Samochody do przewozu wagonów kolejowych posiadają silniki o mocy 60 lub 100 KM oraz urządzenia pozwalające na dodatkowe obciążenie osi napędnej (do 7,5 t), gdy chodzi o uzyskanie większej siły napędnej. Można tego uniknąć, łącząc samochód i podwozie pojazdu w zespół siodłowy. Podwozie może być całkowite lub dwudzielne. Podwozie pojazdu do przewozu wagonów może wreszcie mieć napęd własny.



Rys. 2.

Jak duże znaczenie mogą mieć opisywane możliwości dostawy wagonów na miejsce odbioru poza koleją widać z opinii jednego z autorów artykułu w cytowanym źródle, stwierdzającego, iż data, kiedy pierwszy wagon wjechał na podwórze fabryki w m. Viersen nie korzystając z toru kolejowego (12. X. 1933), jest zwrotną datą w historii kolejnictwa, gdyż w tym dniu obalono pojęcie stacji towarowej. W r. 1934 po drogach Niemiec przetoczyło się 6 000 wagonów. Dowodzi to, jak szybko rozpowszechnia się idea przenoszenia wagonów z toru kolejowego na nawierzchnię ulic, ku wygodzie odbiorcy.

Roczna praktyka wykazała, że obawy co do uszkodzenia nawierzchni, wstrząsów domów, zamieszania w ruchu ulicznym i tp., jakie wysuwano w związku z przewozami tego rodzaju, nie były usprawiedliwione. Ładunki przewożone są z szybkością niewielką (16 km/h), pojazd jest zwrotny, idzie lekko, opierając się na 16 kołach, i nawet zmniejsza natężenie ruchu drogowego, gdyż zastępuje kilka samochodów lub wozów, które musiałyby rozwozić jego ładunek.

Wydajność pracy pojazdu zależy od oddalenia stacji od odbiorcy, sposobu wyładunku, opuszczania wagonu i t. d. Przestawienie wagonu na pojazd trwa 4 — 8 min, a przewóz na odległość 1,5 km — nie więcej niż 6 — 8 min. Wysokość opłat za użycie pojazdu samochodowego wynajmowanego przez koleje niemieckie, nie jest duża. Stawki obliczane są od jednostki ciężaru lub pojemności.

Pojazdy do przewozu wagonów, zwane po niem. „przesuwaczami wagonów" (Wagenroller), mogą zresztą oddać duże usługi także przy przewozie in. ciężkich ładunków, nie wagonowych, naprz. wytworów ciężkiego przemysłu, np. kotłów, przęseł mostowych i t. p. Dzięki rozłożeniu ich ciężaru na 16 kół z obręczami gumowymi, unika się uszkodzenia jezdni, a przewóz odbywa się szybko, sprawnie i pewnie. Widać stąd ich znaczenie nie tylko dla odbiorcy i kolei, ale i dla samorządów, na których pieczy leży utrzymanie dróg.

cz.

PRZEGLĄD PRASY FACHOWEJ

Zagadnienie paliwowe w roku 1935

W artykule p. t. „Zagadnienia paliwowe w roku 1935", zamieszczonym na łamach „Przeglądu Mechanicznego" (Tom II, Nr 1), spotykamy zwięzłe ujęcie ogólnej sytuacji gospodarczej i nowych postępów technicznych w dziale paliwa płynnego.

Ewolucja techniki wytwarzania paliw silnikowych nie jest wynikiem jedynie zmieniających się wymagań natury czysto technicznej. Ważny wpływ na przebieg postępu w tej dziedzinie wywierają również względy gospodarcze — a więc przede wszystkim dążenie do osiągnięcia samowystarczalności gospodarczej poszczególnych krajów drogą jak najekonomiczniejszego wyzyskiwania produktów ubocznych przy przeróbce ropy surowej, oraz drogą wytwarzania z odmiennych surowców benzyny syntetycznej, czy też innych paliw o charakterze namiastki.

W technice wytwarzania paliw zastępczych nie dokonano w roku ubiegłym postępów istotnie ważnych; w dziale tym zanotować należy jedynie ustawową regulację konsumcji, wprowadzoną w Niemczech przez zwiększenie przymusowej domieszki alkoholu z 6% na 10%.

We Francji dokonało się w roku ubiegłym wyraźne przesunięcie zainteresowań techniczno-gospodarczych od problemu upłynniania węgla — francuskie złoża węglowe są rozmieszczone niedogodnie ze strategicznego punktu widzenia — ku zagadnieniom stosowania paliwa gazowego w technice samochodowej.

W gospodarce naftowej francuskiej stwierdzić należy również dążność do utrzymywania zwiększonych zapasów benzyny importowanej.

We Włoszech, czynione są próby szerszego używania spirytusu i gazu generatorowego do napędu silników samochodowych. Dość pomyślne rezultaty, jakie osiągnięto ostatnio (n. p. samochód sportowy, napędzany gazem generatorowym i rozwijający szybkość 100 km/godz.) — mają, jak dotąd, charakter raczej eksperymentalny.

W Anglii powstała duża wytwórnia benzyny syntetycznej z antracytu, pracująca wedle systemu Bergiusa, przystosowanego do specyficznych właściwości węgla angielskiego.

W Rosji dokonywane są podobno liczne prace na polu wytwarzania paliwa syntetycznego — brak jednak pewnych danych o osiągniętych tam wynikach.

W dziedzinie wytwarzania paliwa syntetycznego należy zanotować trzy ważne zmiany, jakie dokonały się w latach ostatnich, a mianowicie: pomyślne rezultaty, uzyskane metodą polimeryzacji gazów, metodą uwodarniania węgla kamiennego, wreszcie drogą przeróbki gazu wodnego i innych gazów przemysłowych.

Metoda polimeryzacji gazów rozwinęła się głównie w Stanach Zjednoczonych; ilość gazów krakingowych, stanowiących produkt uboczny przy procesach krakingu, jest tam stale bardzo znaczna; skład owych gazów jest przeciętnie następujący: *24%* metanu, *13%* etanu, *18%* etylenu, *37%* propylenu i in. Badania i doświadczenia wstępne pozwoliły tej metodzie wytwarzania benzyny przybrać w Stanach Zjednoczonych rychło charakter przemysłowy. Niektóre urządzenia polimeryzacyjne osiągnęły tam zdolność wytwórczą przeszło 150 ton benzyny na dobę, przy wydajności 1 l benzyny na 1 m^3 gazu. Przebieg polimeryzacji dokonywa się przy użyciu katalizatorów już w granicach 7 do 12 at. przy 260^0 C, bez katalizatorów zaś, przy ciśnieniach 70 do 200 at i przy temperaturze do 600^0 C. Benzyna, uzyskana drogą polimeryzacji, posiada pewną skłonność do gumowania, — łatwą zresztą do usunięcia przy drobnym, bo wynoszącym zaledwie 0,01% dodatku inhibitora. Zaletą benzyny polimeryzacyjnej jest jej odporność na detonację (wysoka liczba oktanowa 80 do 100, i powyżej 100).

Niewielki stosunkowo rozmiar produkcji gazów krakingowych w krajach europejskich odbierałby próbom wytwarzania benzyny drogą polimeryzacji gazów, cechę stałej wytwórczości przemysłowej.

Metoda uwodarniania węgla kamiennego, wypróbowana z końcem 1934 roku, stała się już w Niemczech sposobem przemysłowego wytwarzania benzyny syntetycznej; nierentowność nowego przemysłu sprawia, że za jedyny jego cel uważać należy stopniowe uniezależnianie niemieckiej gospodarki naftowej od importu, który dotychczas pokrywa *2/3* wewnętrznej konsumcji paliwa płynnego.

Przeróbka gazu wodnego i innych gazów dokonywana jest w Niemczech na małą jeszcze skalę — również dla celu zwiększenia samowystarczalności gospodarczej — wedle metody Fischera i Tropscha, wynalezionej już w 1925 r. Należy jeszcze wspomnieć o czynionych w Niemczech próbach stosowania gazu koksownianego, sprężanego w butlach, jako paliwa samochodowego; postępy w tej dziedzinie są jednak jeszcze nieznaczne.

Zagadnienie paliwa silnikowego w Polsce pozostaje dotąd pod znakiem przesilenia gospodarczego. Poza stosowaniem krakingu nie dzieje się nic nowego „na szerszą skalę“. Poważne zastrzeżenia budzi wyrażona w omawianym artykule interpretacja obecnego położenia polskiej gospodarki naftowej, skupiająca się w postulacie, że

— „już czas najwyższy pomyśleć „o paliwach zastępczych“ —

bowiem nasze złoża ropy naftowej są „trudne“ i „będące na wyczerpaniu“. Za główny problem polskiej gospodarki naftowej uważalibyśmy natomiast zwiększenie konsumcji wewnętrznej kraju, w celu zdobycia środków na podtrzymanie wierceń i rozwinięcie akcji poszukiwawczej w celu odkrycia i zinwentaryzowania naszych rezerw terenowych. Za bardzo wskazaną uważamy natomiast poruszoną w artykule myśl zredukowania obciążeń fiskalnych, ciążących na polskim paliwie płynnym — jak również myśl utworzenia „placówki badawczej, poświęconej zagadnieniu paliw“.

Gaz sprężony jako środek napędowy

Analizę stosowalności technicznej gazu sprężonego przy pojazdach mechanicznych zawiera artykuł p. t. „Gaz sprężony jako środek napędowy“, zamieszczony w tomie II, nr. 15—16 „Przeglądu Mechanicznego“.

Za stosowaniem gazu sprężonego do napędu samochodów przemawiają, obok względów gospodarczych, również liczne zalety techniczne, jakimi paliwo gazowe bądź dorównywa paliwom płynnym, bądź też nawet je przewyższa. Przy używaniu paliwa gazowego unika się trudności takich, jak rozruch zimnego silnika, ujednorodnienie mieszanki palnej, równomierny rozdział tej mieszanki na poszczególne cylindry i t. p. — Owe zalety paliwa gazowego są już dostatecznie stwierdzone w toku czynionych dotychczas doświadczeń; jedynie sprawa odporności paliwa gazowego na detonację wymaga jeszcze badań bardziej szczegółowych.

Usunięcie pewnych trudności technicznych sprzeciwiających się na razie szerszemu rozpowszechnieniu paliwa gazowego, jest kwestią bliskiego czasu. Zagadnienie natomiast ceny i możliwości produkcyjnej gazów napędowych jest w dobie obecnej jeszcze zbyt zawiłe i zanadto zależne od warunków lokalnych w poszczególnych krajach, aby można tu było wyjść poza krąg przewidywań i obliczeń przybliżonych.

Przystosowanie silnika benzynowego do napędu paliwem gazowym nie przedstawia na ogół znaczniejszych utrudnień i ogranicza się do za-

stąpienia gaźnika zaworem mieszankowo-redukcyjnym, obniżającym prężność gazu do ciśnienia atmosferycznego i umożliwiającym dokładne wymieszanie gazu z powietrzem. Skroplenia ekspandującego gazu unika się przez stosowanie podgrzewacza nader prostej konstrukcji. Ujemną stroną urządzenia napędowego jest przy paliwie gazowym wysoki koszt zaworu mieszankowo-redukcyjnego i butli.

Pod względem energetycznym, wskaźnikiem przydatności paliwa jakiego bądź rodzaju do celów napędowych jest, jak wiadomo, wartość opałowa 1 m^3 mieszanki paliwa z powietrzem, złożonej prawidłowo z punktu widzenia jakości spalania; wartość ta dla rozmaitych gatunków paliwa podana jest w następującym zestawieniu:

Paliwo	Wartość opałowa mieszaniny teoretycznej paliwa z powietrzem (kal m^3)
Benzyna średnia	815
Benzol motorowy	830
Alkohol etylowy, bezwodny	780
Gez generatorowy	470 do 550
Gaz świetlny	860
Metan (gaz ziemny)	950
Gaz płynny (50% propanu + 50% butanów)	915
Etylen	845
Acetylen	960
Wodór	700

Jak widać z powyższego zestawienia, niekorzystnie pod względem wartości opałowej przedstawiają się (w stosunku do benzyny) jedynie dwa gazy, mianowicie gaz generatorowy, nie nadający się do sprężania w omawianych urządzeniach — i wodór, którego stosowanie nie byłoby racjonalne z uwagi na wysoką cenę.

Ważnym zagadnieniem technicznym przy stosowaniu paliwa gazowego jest sprawa racjonalnego dobrania ciężaru butli oraz ciśnienia zawartego w niej gazu — tak, aby przy minimalnym obciążeniu pojazdu mechanicznego uzyskać możliwie szeroki promień zasięgu. Zagadnienie to można uważać za rozwiązane pod względem technologiczno - konstrukcyjnym, drogą zmniejszenia ciężaru stosowanych obecnie butli — pod względem jednak energetycznym wymaga wspomniany problem jeszcze uważnego przestudiowania.

Tam, gdzie względy konstrukcyjne przemawiają za jak najdalej posuniętą redukcją objętości butli, jest rzeczą wskazaną — z uwagi na promień zasięgu pojazdu — bardzo nawet wysokie sprężenie gazu. Względy te mogą okazać się szczególnie ważne przy konstrukcji czołgów. Dla innych pojazdów mechanicznych miarodajne przy określeniu stopnia sprężenia gazu jest dążenie do jak najdalszego obniżenia ciężaru jednostkowego butli, tj. ciężaru butli, przypadającego na 1 kg, względnie na 1000 Kal paliwa.

Butle sporządza się obecnie w Anglii i w Niemczech ze stali chromowo - niklowo - molibdenowej, której wytrzymałość na zerwanie nie jest nigdy niższa od 80 kg/mm².

Proste obliczenia wykazują, że butla 100-litrowa, ważąca 48,5 kg, pomieści 27 kg etylenu, czyli ilość, odpowiadającą pod względem kalorycznym 29 kg, tj. 39,5 litrom przeciętnej benzyny samochodowej. Przyjmując ciężar zbiornika benzynowego 40-litrowego = 5 kg, uzyskamy obniżenie brutto w gramach na 1 Kal (dużą):

benzyna	. .	0,112 g/Kal,
etylen	. .	0,248 g/Kal.

Przestrzeń, zajmowana przez paliwo, wyniesie:

benzyna	. .	0,130 cm^3/Kal,
etylen	. .	0,329 cm^3/Kal.

Ciężary i objętości rozmaitych rodzajów paliwa, przypadające na 1 Kalorię (dużą), uwidocznione są w następującym zestawieniu:

Paliwo	Ciężar na 1 Kal (g/Kal)	Objętość na 1 Kal (cm^3 Kal)
Benzyna	0,112	0,130
Gaz płyny	0,111	0,161
Gaz ziemny	0,710	0,310
Gaz świetlny	1,740	0,753
Etylen	0,248	0,329

Dla gazu płynnego przyjęto tu ciśnienie 15 at, ciężar właściwy płynu 0,54 kg/l, oraz wartość opałową 11 500 Kal/kg.

Z powyższego zestawienia wynika, że najkorzystniej pod względem ciężaru, przypadającego na 1 Kal, przedstawia się gaz płynny, na równi zresztą z benzyną, najmniej zaś korzystnie — gaz świetlny.

Z liczb, określających ciężar, względnie objętość paliwa, przypadającą na jednostkę zawartej w paliwie energii cieplnej, łatwo wyliczyć promień zasięgu pojazdu mechanicznego. Podajemy w następującym zestawieniu wielkości promienia zasięgu, obliczone dla rozmaitych rodzajów paliwa gazowego raz przy zachowaniu niezmiennego obciążenia brutto, drugi raz przy zachowaniu niezmiennej przestrzeni, zajmowanej przez paliwo, — przy czym w obu wypadkach przyjęto promień zasięgu pojazdu, napędzanego benzyną, równy 300 km.

	Paliwo	Benzyna	Gaz płynny	Gaz ziemny	Gaz świetlny	Etylen
Promień zasięgu (km)	przy zachowaniu niezmiennego obciążenia brutto	300	303	47,3	19,3	135,5
	przy zachowaniu niezmiennej przestrzeni zajmowanej przez paliwo	300	242	125,8	51,8	118,5

O racjonalnym doborze ciśnienia paliwa gazowego rozstrzygają — obok względów natury konstrukcyjno-technicznej — przede wszystkim właściwości fizyczne gazu. Pod tym względem, można podzielić gazy, nadające się do sprężania

w celach napędowych — na dwie grupy. Grupę pierwszą tworzą gazy lekkie, jak wodór, gaz świetlny, metan — które zachowują się w sposób w przybliżeniu zgodny z równaniem stanu gazów. Do grupy drugiej zaliczamy gazy, skraplające się łatwo, jak propan, butan, oraz ich mieszaniny (gaz płynny); ciśnienie, potrzebne do skroplenia tych gazów wynosi około 12 at, czyli jest bliskie granicy technologiczno-konstrukcyjnej ciśnienia, poniżej którego ciężar butli już nie maleje (15 at). Stanowisko pośrednie zajmują etan i etylen. Gazy te nie stosują się już do klasycznego równania stanu, są jednak trudniejsze do skroplenia od gazu płynnego, posiadają bowiem temperatury krytyczne w granicach wahań temperatury atmosferycznej, zaś ciśnienia krytyczne rzędu kilkudziesięciu atmosfer.

Ważne przy projektach rozpowszechnienia paliwa gazowego jest również zagadnienie ceny tego paliwa, trudne obecnie do rozstrzygnięcia w sposób pewny, oraz zagadnienie obsługi paliwowej, dające się rozwiązać dwojako: albo przez dokonywaną na stacjach obsługi wymianę butli pustych na naładowane, albo przez zasilanie ze zbiornika stacyjnego butli, trwale złączonych z pojazdem mechanicznym.

Wpływ procesu dystylacji na jakość oleju samochodowego

W artykule p. t. „Wpływ procesu dystylacji na jakość oleju samochodowego", zamieszczonym w tomie LXXV, zeszycie 15 „Przeglądu Technicznego", znajdujemy opis nowego urządzenia do dystylacji olejów smarowych, wypróbowanego w ostatnich latach w Ameryce i wprowadzonego niedawno w niektórych zakładach przetwórczych europejskich. Urządzenie to, zwane aparaturą rurowo-wieżową, ma na celu zapobieżenie ujemnemu oddziaływaniu wysokiej temperatury, potrzebnej przy dystylacji kotłowej — na smarność i na odporność oleju względem czynników utleniających. Środki, stosowane dotychczas przeciwko szkodliwemu dla jakości oleju wpływowi temperatur wysokich — mianowicie zmniejszanie ciśnienia w kotle i wprowadzanie pary wodnej — nie stanowiły zadowalającego rozwiązania omawianego problemu. Wyniki istotnie korzystne osiągnięto dopiero systemem rurowo-wieżowym, przy którym miejsce kotła zajmuje ogrzewacz rurowy, wbudowany w odpowiedni piec. Przez ten ogrzewacz przetłacza się za pomocą pomp ropę surową, która w ciągu paru minut zostaje nagrzana do temperatury dystylacji. System rur ogrzewacza jest zamknięty i znajduje się pod ciśnieniem, okoliczności te zaś nie dopuszczają do przebiegu parowania cieczy, przy którym rozkład termiczny dokonywa się na ogół intensywniej, niż przy fazie płynnej. Równomierność nagrzewania jest przy systemie rurowo-wieżowym zapewniona szybkim przepływem dystylowanej cieczy.

Po przejściu przez ogrzewacz, ciecz spływa do t. zw. wieży odpędowej, gdzie następuje wyparowanie części lotnych, które następnie ulegają rozfrakcjonowaniu, oraz kondensacji.

W celu obniżenia temperatury odpędu zmniejsza się ciśnienie w wieży za pomocą pomp próżniowych, lub eżektorów parowych.

Gazol w małych gazowniach

Interesujące uwagi na temat zastosowań praktycznych gazów płynnych, jak „gazol", „eteryna" i t. p., — zawiera artykuł p. t. „Gazol w małych gazowniach", wydrukowany w R. XVI, Nr. 3 miesięcznika „Gaz i woda".

Dążność do zmniejszenia kosztów produkcji gazu w gazowniach, zwłaszcza małych, nie da zrealizować się w pełny sposób drogą modernizacji dotychczasowych urządzeń. Możliwość bardziej racjonalna usprawnienia produkcji i podwyższenia jej rentowności powstaje przy użyciu skroplonego gazu ziemnego, jako materiału podstawowego — w gazowniach gazolowo-powietrznych.

Urządzenie takiej gazowni jest bardzo proste i składa się z butli, zawierającej płynne gazy, z ogrzewacza, ogrzewanego parą, gdzie następuje zupełne odgazowanie gazu płynnego — dalej ze zbiornika wyrównawczego, z urządzeń, tłoczących powietrze, z nawaniacza, zbiornika gazowego i przyrządów pomiarowych.

Obsługa aparatury wymag przy scentralizowaniu wskaźników i regulatorów — jednego człowieka (najwyżej dwu ludzi).

Znaczną oszczędność zyskuje się na kosztach remontu, które zajmują poważną pozycję w gazowniach węglowych, odpadają natomiast prawie zupełnie w gazowni gazolowo-powietrznej. Gaz płynny nie tworzy żadnych zanieczyszczeń, ilość zaś pyłu, dostającego się do mieszanki razem z powietrzem, można w wysokim stopniu ograniczyć.

Procent zawartości gazolu w mieszaninie nie powinien przekraczać pewnej minimalnej wartości ze względu na wybuchowość mieszanki; granicę górną wybuchowości stanowi 8,5% gazu w powietrzu. Celem uzyskania wartości opałowej gazu około 38 000 Kal/m^3, trzeba zmie-

szać z powietrzem około 15,4% gazolu. Najczęściej stosuje się mieszankę o wartości opałowej około 5 000 Kal/m³, zawierającą 20% gazu płynnego. Współczynnik pewności jest, jak widać, wystarczająco wysoki.

Gaz gazolowo-powietrzny posiada przy tym tę ważną zaletę, iż nie jest trujący. Koszty inwestycyjne aparatury są tu bardzo niskie w porównaniu z kosztami urządzenia gazowni węglowej.

Dla pomieszczenia aparatury potrzebna jest przestrzeń stosunkowo niewielka. Jest to bardzo ważne przy kalkulacji kosztów budowy gazowni nowo powstających.

Najpoważniejszą kwotę w inwestycjach stanowić może koszt zbiornika na gaz płynny; zbiornik taki potrzebny jest jednak na ogół tylko w gazowniach większych.

Wielką zaletą omawianych gazowni jest znaczna elastyczność zdolności produkcyjnej; kilkakrotne nawet zwiększenie produkcji nie pociąga za sobą dodatkowych kosztów inwestycyjnych, jak dzieje się to w gazowniach węglowych.

Często wysuwane są trudności, w wypadku przejścia z produkcji gazu węglowego na gaz gazolowo-powietrzny — ze względu na rzekomą potrzebę wymiany palników. W związku z tym należy podkreślić dwa momenty:

1) Gaz gazolowo-powietrzny posiada ciężar właściwy przeszło dwukrotnie większy od gazu węglowego, a tym samym mniejszą prędkość wypływu z dyszy; ubytek objętościowy w jednostce czasu może być jednak zrównoważony większą wartością kaloryczną mieszanki gazolowo-powietrznej. W rezultacie dysza dostarcza w jednostce czasu prawie jednakową ilość kalorii.

2) Gaz gazolowo-powietrzny posiada szybkość postępu zapalania prawie dwukrotnie mniejszą, niż gaz świetlny, co wywołuje przy niektórych rodzajach palników urywanie się płomienia i zmniejsza zakres regulacji — usterki te można jednak bardzo łatwo usunąć, drogą niewielkich adaptacji technicznych.

Resumując, należy stwierdzić, że system gazowni gazolowo względnie eterynowo-powietrznych stwarza warunki dogodne dla uruchomienia starych gazowni węglowych nieczynnych, oraz gazowni nowo-budowanych, a to — przez:

1) niski koszt (inwestycyjny) urządzeń i zabudowań,
2) prostą i tanią obsługę,
3) oszczędność na kosztach remontu,
4) elastyczność produkcji,
5) wysoki czynnik bezpieczeństwa,
6) możliwość stosowania, względnie łatwą przystosowalność sprzętu gazowni węglowych,
7) możliwość wykorzystania zainstalowanej aparatury — przy zmianie jakości gazu — do nawęglania.

W Polsce, zwłaszcza w dzielnicach zachodnich, jest wiele gazowni małych nieczynnych. Przemiana na omawiany system stworzyłaby dla tych gazowni możność wznowienia działalności — przy nader ograniczonym nakładzie kosztów.

Butle ze stali stopowych na gazy sprężone

W Nrze 18 „Przeglądu mechanicznego“ tom I znajdujemy pod powyższym tytułem ciekawą notatkę, którą umieszczamy poniżej w dosłownym brzmieniu.

Do wykonania butli na gazy sprężone firma Chesterfield Tube Company zastosowała przed trzema laty stal niklowo-chromowo-molibdenową. Stal ta, pod nazwą „Vibrac“, posiada następujący skład chemiczny: 2,6 lub 3,3% Ni, 0,7 lub 1,1% Cr i 0,38 lub 0,47% Mo. Obróbka cieplna polega na hartowaniu w powietrzu przy 850° C lub 650° C. Próby wytrzymałości, wykonane na materiale jednej butli, dały następujące wyniki: granica płynności 89,7 91,0 kg/mm²; wytrzymałość na rozciąganie 99 100,9 kg/mm²; wydłużenie (przy $l = 10\ d$) 10,9 11,2% (przy $l = 5d\ A_5 = 17{,}5\ 16{,}3\%$). Butla o długości ogólnej 825 mm, średnicy zewnętrznej 202 mm, grubości ścianki 5,3 mm, waży 21,3 kg oraz posiada pojemność 19,6 l. Ciśnienie robocze wynosi 200 atm.

W czasie prób na rozerwanie dwu takich butli pękły one przy 471 i 478 atm, co odpowiada naprężeniu obwodowemu, odniesionemu do średniej średnicy, 85,8 kg/mm², względnie 89,75 kg/mm². Najwyższe zwiększenie obwodu w miejscu rozerwania wynosiło 4%, względnie 3,5%.

W Niemczech zastosowano do tego samego celu również stal Cr-Ni-Mo, przyczem jednak suma składników stopowych nie przekracza 1,5%. Zwracano tu specjalną uwagę na obniżenie ilości składników, sprowadzanych z zagranicy. Stal ta, dzięki odpowiedniemu ulepszeniu, może posiadać wytrzymałość od 60 kg/mm² do 120 kg/mm² przy wysokiej granicy płynności i dużym wydłużeniu. Struktura tych stali jest albo martenzytyczna, albo tworzy kombinację ferrytu z perlitem.

Butle wykonywane są metodą Mannesmanna, przyczem dna i szyjki przekuwa się pod młotami. Bardzo dokładnie opracowana obróbka termiczna, a szczególnie odpuszczanie zahartowanych butli zapewnia nieodzowną jednostajność własności mechanicznych.

Na podstawie wyjątkowego rozporządzenia Ministerstwa Gospodarstwa i Pracy dopuszczono w Niemczech do użytku omawiane butle jako zbiorniki gazu napędowego. Średnice tych zbiorników nie mogą przekraczać 400 mm, a długość 2000 mm, przy czym pojemność nie może być większa niż 150 l. Maksymalna wytrzymałość tworzywa może być zakładana 120 kg/mm² przy minimalnym wydłużeniu ($l = 5\,d$) 14%.

Odbiór urzędowy obejmuje półfabrykat, t. j. rury, a następnie gotowe już zbiorniki. W tym

ostatnim wypadku kontroluje się grubość ścianki w części cylindrycznej butli, przeprowadza się próby materiału na rozciąganie, zginanie, udarność oraz zgniatanie butli.

Charakterystyka butli takich przedstawia się następująco:

całkowita długość	1 590	mm
długość części cylindrycznej	1 345	mm
średnica w świetle	194,9	mm
średnia grubość ścianki	4,6	mm
waga butli bez stopy i zaworu	40,045	kg
pojemność	43,505	l.

Pęknięcie butli przy próbach na rozrywanie nastąpiło przy ciśnieniu 480 atm. Granicę płynności osiągnięto przy 450 atm. Objętość butli bezpośrednio przed rozerwaniem powiększyła się o *2%*. Naprężenia obwodowe w tym czasie odniesione do średniej średnicy wynosiły 104,1 kg/mm². Przeprowadzone badania laboratoryjne materiału wykazały, że w granicach temperatur — 50° C do + 50° C nie ujawniają się poważniejsze różnice w udarności (wisności); ponieważ w temp. — 50° nie występuje znane zjawisko spadku wisności, można wnioskować, że materiał nie będzie ulegał starzeniu się.

Między innymi próbami na butlę złożoną na dwu kabłąkach, napełnioną gazem do ciśnienia 126,5 atm, przy temperaturze — 3° do — 4° C, spuszczono z wysokości 9,5 m ciężar o wadze 146,26 kg. Oprócz niewielkiego spłaszczenia butli, pozostała ona nienaruszoną. Również przy spuszczeniu ciężaru 4 600 kg z wysokości 15 m na butlę napełnioną do 194 atm, oprócz niezbyt wielkiego odkształcenia, pęknięcie nie nastąpiło.

Aby stwierdzić odporność butli na niezwykle szybko następujące uderzenia, przestrzeliwano je pod pełnym ciśnieniem gazu. Oprócz przebicia, wywołanego kulą, nie stwierdzono innych uszkodzeń. Rozrywanie butli środkami wybuchowymi pozwoliło ustalić, że nie odrywały się z butli poszczególne odłamki, ale pęknięta butla tworzyła pewną związaną całość.

Interesującą próbą osiągnięcia wysokiej wytrzymałości butli przy możliwie małej wadze i bez użycia tworzyw stopowych jest pomysł francuski budowy butli oplatanej drutem, ogłoszony przed paru laty. Butle te są wykonywane z cienkich rur ciągnionych bez szwu, z odkuwanymi szyjkami i dnami, następnie oplatane szczelnie drutem, którego końce są zamocowane w dwu końcowych pokrywach, po czym otaczane jeszcze drutami wzdłużnymi, nasiągniętymi pomiędzy tymi pokrywami i zamocowanymi nakrętkami. Całość jest otoczona osłoną blaszaną.

Jedną taką butlę poddano próbom; jej długość wynosiła 1 130 mm, średn. w świetle 135,6 mm, grub. ścianki pełnej 1,7 mm, ciężar rury 17 kg, pojemność 13,4 l; materiał rury stanowiła stal martenowska niskokrzemowa o wytrzymałości 36 kg/mm², druty wykonano ze stali niestopowej o $R = 90$ kg/mm². Pęknięcie butli (rury) nastąpiło przy ciśnieniu 380 atm, potem, gdy z jednej jej strony pękły otaczające ją druty wzdłużne. (VDI-Zft. 1935 (79) zesz. 25, str. 779/85).

Inż. N. S.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Posiedzenie Wydziału Krajowego Towarzystwa Naftowego odbyło się dnia 23 września br. o godz. 11-tej w Gmachu Izby Przemysłowo Handl. we Lwowie, przy ul. Akademickiej 17.

Obradom przewodniczył Senator Władysław Długosz.

Porządek dzienny posiedzenia obejmował następujące sprawy:

1. Odczytanie protokołu z poprzedniego posiedzenia Wydziału.
2. Sprawozdanie z działalności Biura Krajowego Tow. Naftowego.
3. Sprawozdanie z działalności Redakcji i Administracji „Przemysłu Naftowego".
4. Sprawa ceny benzyny i zmiana ustawy naftowej.
5. Sprawy podatkowe.
6. Sprawa ponownej weryfikacji rafinerii.
7. Sprawa urządzeń przeciwpożarowych na rafineriach.
8. Sprawa importu tłuszczów dla rafinerii.
9. Sprawa F. O. N.
10. Sprawa projektu rozporządzenia o badaniu używanych rur wiertniczych.
11. Sprawy bieżące.
12. Wnioski członków.

Posiedzenie odbyło się przy licznym komplecie zebranych, a nad poszczególnymi punktami porządku dziennego rozwinęła się ożywiona dyskusja. Przy sposobności omówienia poszczególnych punktów porządku dziennego, podkreślano niezmiernie ciężkie położenie przemysłu, wywołane ostatnią obniżką ceny benzyny, oraz konieczność powrotu do rentowności w naszym przemyśle, jeśli gałąź ta spełnić ma swe obowiązki wobec całości życia gospodarczego.

Po omówieniu szeregu spraw bieżących zamknął Senator Długosz obrady.

Posiedzenie Rady Funduszu Popierania Wiertnictwa Naftowego wyznaczone zostało na dzień 30 września b. r. o godz. 10.30 przed południem w sali posiedzeń Wyższego Urzędu Górniczego we Lwowie, przy ul. Kraszewskiego 1, z następującym porządkiem dziennym:

1. Przyjęcie protokołów z posiedzeń Rady Funduszu, odbytych w dniach 18, 19 i 25 czerwca 1936 r.
2. Rozpatrzenie podań, wniesionych o udzielenie pożyczek na wiercenia, względnie dalsze wiercenia otworów świdrowych.

3. Rozpatrzenie podań firm, które już uzyskały pożyczki, o zmianę wysokości przyznanych pożyczek, uwzględnienia poprzednio uwierconych i zarurowanych metrów, względnie innych warunków umowy pożyczkowej.
4. Wnioski firm o ponowne rozpatrzenie ich podań, odrzuconych na poprzednich posiedzeniach Rady Funduszu.
5. Sprawy administracyjne.

Wpływ obniżki ceny nafty na konsumcję. W sprawozdaniach prasowych z Konferencji Informacyjnej w Ministerstwie Skarbu, która odbyła się w ubiegłym tygodniu, pojawiła się wiadomość, że skutkiem przeprowadzonych obniżek ceny nafty, konsumcja jej na rynku krajowym wzrosła o 35%.

Notatka ta jest wynikiem jakiegoś nieporozumienia, albo też zwykłym błędem drukarskim, który jednak sprostować musimy na tym miejscu, gdyż wzrost konsumcji nafty w pierwszych miesiącach po obniżeniu ceny tego produktu jest minimalny, a w dalszych miesiącach I-go półrocza br. nastąpił nawet spadek spożycia nafty w kraju, pomimo tak znacznej obniżki jej ceny.

Dla porówniania przytaczamy poniżej cyfry ekspedycji nafty na rynek krajowy w latach 1935 i 1936 za pierwszych 7 miesięcy każdego roku. Cyfry te wzięte są z oficjalnych sprawozdań statystycznych Ministerstwa Przemysłu i Handlu.

Miesiąc	1935 r.	1936 r.	Zwyżka lub spadek w %
	w tonach		
Styczeń	16 056	17 253	+ 7,4
Luty	11 109	11 665	+ 5,0
Marzec	7 910	8 263	+ 4,5
Kwiecień	5 575	6 490	+ 16,4
Maj	5 422	4 649	— 14,2
Czerwiec	4 745	4 379	— 7,8
Lipiec	5 466	5 091	— 6,9
Razem	56 283	57 790	+ 2,7

Cyfry powyższe wykazują, że wzrost ekspedycji nafty na kraj za pierwszych siedem miesięcy br. wynosi zaledwie 1 507 ton, a więc 2,7%, nie może być więc mowy o jakimkolwiek poważniejszym wzroście konsumcji tego produktu. Poza tym cyfry konsumcji nafty w miesiącach od maja począwszy wykazują spadek w porównaniu z analogicznymi miesiącami roku poprzedniego, co świadczy o tym, że pierwotny wzrost ekspedycji wywołany został wstrzymaniem się handlarzy z końcem 1935 r. od zakupów nafty w oczekiwaniu spadku ceny, a gdy obniżka ceny nastąpiła, dało się bardzo rychło odczuć kompletne nasycenie rynku, a nawet poważny spadek obrotów pomimo tak znacznego jej potanienia.

Przytoczone przez nas cyfry ilustrują dokładnie obecną sytuację w handlu tym produktem i kładą równocześnie kres pogłoskom o dodatnim wpływie obniżki ceny nafty na wzrost obrotów w tym produkcie.

Ograniczenie obrotu surową ropą naftową. W sprawie projektowanej nowelizacji ustawy z 18 marca 1932 r. o regulowaniu stosunków w przemyśle naftowym, odbyła Komisja górniczo-naftowa Izby Przemysłowo Handlowej we Lwowie posiedzenie dnia 2 bm. pod przewodnictwem radcy dra Jerzego Kozickiego. Ukazać się mający dekret zmierza do nowelizacji ustawy z 18 marca 1932 r. w sensie, upoważniającym Ministra Przemysłu i Handlu do ograniczenia obrotu surową ropą naftową. Z chwilą zatem wejścia w życie tego dekretu oraz opartego na nim rozporządzenia wykonawczego, sprzedaż ropy naftowej będzie dozwolona wyłącznie tylko rafineriom względnie gazoliniarniom do celów przetwórczych. Przewidziane w projektowanym dekrecie wypadki zwolnienia ropy naftowej z pod powyższych ograniczeń będą w myśl projektu rozporządzenia wykonawczego wymagały zezwolenia właściwych władz górniczych.

W dłuższej dyskusji, która wyłoniła się nad poszczególnymi postanowieniami projektu, uzgodniono stanowiska poszczególnych ugrupowań przemysłu naftowego w kwestii projektowanej nowelizacji ustawy z 18 marca 1932, przy czym zebrani oświadczyli się w całości za projektem, przy wprowadzeniu tylko minimalnych zmian.

Spłata zaległości z ubezpieczenia chorobowego obligacjami 3%-wej Pożyczki Inwestycyjnej. Ubezpieczalnia Społeczna w Drohobyczu podaje do wiadomości, że uchwałą Komisarza Zakładu z dnia 26. V. b. r. powziętą na mocy art. 17 rozporządzenia Ministra Opieki Społecznej z dnia 12. VII. 1935 r. wydanego w porozumieniu z Ministrem Skarbu o ulgach w spłacie zaległości z tytułu ubezpieczeń społecznych (Dz. U. R. P. Nr. 54, poz. 353, z dn. 26. VII. 1935 r.) zezwolono Ubezpieczalniom Społecznym na przyjmowanie 3%-wej Premiowej Pożyczki Inwestycyjnej z 1935 r. od pracodawców na pokrycie zaległych składek z ubezpieczenia chorobowego powstałych przed dniem 1 stycznia 1934 r. wraz z odsetkami zwłoki, karami i grzywnami na następujących warunkach:

1) obligacje 3% Pożyczki Inwestycyjnej przyjmowane będą przez Ubezpieczalnię Społeczną po kursie 10% wyższym od kursu giełdowego, nie wyżej jednak jak po Zł 85 za 100 imien. wartości.

Kurs ustalany będzie na każdą dekadę (10 dni) oddzielnie dla I. i II-giej emisji na podstawie kursu średniego, zanotowanego na Giełdzie Warszawskiej w przedostatnim dniu poprzedniej dekady.

2) wygrane premie od obligacji 3% Premiowej Pożyczki Inwestycyjnej od momentu przyjęcia ich od pracodawców przez Ubezpieczalnię przypadającą na rzecz Ubezpieczalni.

3) obligacje 3% Premiowej Pożyczki Inwestycyjnej winny zawierać kupon bieżący. W razie braku kuponu bieżącego Ubezpieczalnia równowartość jego odliczy od kwoty zarachowanej za obligacje.

4) przyjmowanie obligacyj rozpoczyna się z dniem 15. VIII. b. r.

5) każdy pracodawca, składający obligacje 3% Premiowej Pożyczki Inwestycyjnej na zobowiązania z tytułu zaległych składek winien wypełnić i podpisać deklarację według ustalonego wzoru.

KRONIKA WIERTNICZA.

Tustanowice.

Statelands 10. „Małopolska". — Pogłębił w sierpniu o 17,50 m do głębokości 1609,60 m w warstwach popielskich. W głębokości 1605 m przypływ ropy w ilości 1500 kg na dobę z dużą domieszką wody. Produkcja gazu początkowa około 5 m^3/min. Tłokuje.

Tłoka 40. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 300 m do głęb. 838 m. Zamknięto wodę rurami $8^1/_2$" w głęb. 806,68 m. W głębokości 789 m nawiercono warstwy menilitowe. Zapuszczono rury $5^1/_2$" do dalszego wiercenia.

Bukowice 39. „Małopolska". — Wznowiono dalsze wiercenie szybu celem osiągnięcia piaskowca borysławskiego i uwiercono w sierpniu 43,40 m do głęb. 1306,90 m w warstwach menilitowych, ściągając podczas wiercenia 2500 kg ropy dziennie.

Dąbrowa 18. „Małopolska". — Rozpoczęto wiercenie dnia 29 sierpnia br.

Mraźnica.

Baku. „Małopolska". — W sierpniu pogłębiono otwór o 18,30 m do głęb. 1287 m w warstwach polanickich. W głębokości 1279,80 m zaznaczył się przypływ ropy w ilości 2500 kg na dobę, który jednak szybko spadł na 500—100 kg dziennie. Zamknięto wodę rurami $5^1/_2$" w głębokości 1278,50 m i zapuszczono rury $4^1/_2$".

Bitków.

Nr 65. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 17,60 m do głęb. 1546,60 m w warstwach menilitowych, ściągając podczas wiercenia około 500 kg ropy dziennie. Postawiono i wycięto rury 6" i zapuszczono rury 5".

Nr 143. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 58,50 m do głęb. 1067,80 m w warstwach menilitowych. Rury 7". W głębokości 1047 m ślady ropy.

Pasieczna.

Chrobry 11. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 33,40 m do głęb. 1247,60 m w warstwach menilitowych, ściągając 400 kg ropy dziennie. Rury 6".

Chrobry 12. (Mieczysław). „Małopolska".— Wiercenie rozpoczęto dnia 8 sierpnia br. i osiągnięto z końcem miesiąca głębokość 310,40 m, przewiercając warstwy nasunięte. Rury 9".

Rypne.

Serhów 35. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 15,80 m do głęb. 661,40 m, nawiercając w tej głębokości horyzont ropny o wydajności początkowej 4000 kg ropy dziennie w warstwach menilitowych. Szyb oddano do eksploatacji.

Serhów 41. „Małopolska". — Pogłębiono otwór o 56 m do głęb. 732 m w warstwach oligoceńskich. Rury 7".

Serhów 45. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 57,40 m do głęb. 526 m w warstwach oligoceńskich. Rury 7".

Serhów 46. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 51,30 m do głęb. 445,70 m w warstwach oligoceńskich. Rury 7". Słaby przypływ ropy ze śladów.

Dobrucowa.

Nr 9. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 45,70 m do głęb. 1025,90 m w warstwach eoceńskich, ściągając nieznaczne ilości ropy.

Nr 10. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 3,80 m do głęb. 1014,10 m w warstwach eoceńskich. W głęb. 1012,10 m przypływ ropy w ilości początkowo około 4000 kg dziennie. Próbna eksploatacja.

Harklowa.

Nr 170. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 33 m do głęb. 503,70 m w warstwach oligoceńskich. Przypływ ropy z domieszką wody. Szyb oddano do eksploatacji z produkcją dzienną 600—800 kg ropy.

Nr 171. „Małopolska". — Wiercenie rozpoczęto dnia 12 sierpnia i uwiercono do końca miesiąca 128,90 m w warstwach eoceńskich. Rury 9".

Jaszczew.

Gaz 1. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 48 m do głębokości 1171,80 m w warstwach kredowych, nawiercając w głęb. 1147 m bardzo silne gazy. Sieje ropą. Rury 4".

Brzezówka.

Jasiołka 2. „Małopolska". — W głęb. 1185,50 m warstwy kredowe. Dalsze wiercenie zaniechane.

Węglówka.

Kiczary 19. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 31,70 m do głęb. 129,80 m w warstwach eoceńskich. Rury 9".

Wańkowa.

Wańkowa Nr 26. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 180,30 m do głęb. 379 m i nawiercono w warstwach oligoceńskich przypływ ropy w ilości początkowej 1300 kg dziennie. Szyb oddano do eksploatacji dnia 13 sierpnia. Wiercenie trwało 24 dni.

Brelików 122. „Małopolska". — Wiercenie rozpoczęto dnia 14 sierpnia i uwiercono do końca miesiąca 186,60 m, nawiercając w głębokości 62 m oligocen. Rury 7".

Brelików 119. „Małopolska". — Uwiercono w sierpniu 170,60 m do głębokości 365,40 m. Oligocen nawiercono w głębokości 267 m. Rury 7".

PRZEGLĄD ZAGRANICZNY

Stacje paliwa stałego w Niemczech. W czasie urządzonej w 1935 roku próbnej jazdy samochodów, napędzanych paliwem krajowem, nie istniały jeszcze stacje dla poszczególnych rodzajów paliwa, co pociągnęło za sobą konieczność kosztownego i niewygodnego transportu materiałów napędowych do miejsc zaopatrzenia. Brak ten usunięto już w znacznej części: w Niemczech istnieje obecnie już blisko 1000 „stacji drzewnych", specjalnie oznaczonych; opracowano również ewidencję tych stacji, podzielono na działy 1 do 138 wedle spisu dróg dalekobieżnych. Ilość stacji z węglem drzewnym przekroczyła już 250; stacje te są opatrzone tablicami z napisem „H-V-Holzkohle", — funkcję sprzedawców spełniają tu w wielu wypadkach sami handlarze węgla. Ewidencję stacyj węgla drzewnego, ułożoną wedle miejscowości, wykańcza się obecnie. Czynione są również próby zainteresowania handlarzy węgla sprawą prowadzenia specjalnych stacyj antracytowych dla samochodów, napędzanych tym rodzajem pawa stałego. (Oe u. k. — E. u. T.).

Projekty i próby uwodorniania węgla na Węgrzech. Rząd węgierski nosi się z zamiarem uruchomienia krajowej produkcji benzyny syntetycznej z węgla. Krajowe surowce mają dostarczyć paliwa płynnego, które dotąd było w przeważnej części przedmiotem importu. Obok względu na konieczność samowystarczalności gospodarczej w czasie pokoju i w czasie wojny, motywem zamierzonej akcji jest niewątpliwie chęć racjonalnego wyzyskania posiadanych w kraju zasobów węgla brunatnego.

Próby uwodorniania węgla systemem prof. J. Varga trwają na Węgrzech już od szeregu lat. W celu zapewnienia owym próbom szerszej podstawy technicznej i organizacyjnej, założył w jesieni r. ub. rząd węgierski łącznie z tow. „Nitrochémia Ipertelepek" towarzystwo akcyjne dla celów uwodorniania węgla z kapitałem 1 000 000 pengö. Towarzystwo to przejęło urządzenia próbne w Pét, gdzie w ciągu 1935 r. powiodło się uzyskać niewielkie ilości benzyny syntetycznej. Benzyna syntetyczna ma być dostarczana dla celów konsumcyjnych bez żadnych podatkowych obciążeń.

Nowy zakład dla uwodorniania węgla posiadać ma wydajność 12 000—20 000 tonn benzyny syntetycznej rocznie.

Pozyskanie potrzebnych na ten cel środków pieniężnych natrafia na znaczne trudności, koszty budowy bowiem niewielkich stotunkowo zakładów preliminuje się w przybliżeniu na 30 milionów pengö.

Obok trudności finansowych, wchodzą tu w grę również znaczne trudności techniczne. Materiałem, przerabianym na podstawie systemu prof. Varga, jest nie węgiel, lecz ter, przy którego wytwarzaniu powstają produkty uboczne, trudne do zbycia w kraju.

Rząd węgierski zamierza wysłać specjalną komisję do Niemiec i do Anglii w celu zbadania racjonalnych metod upłynniania węgla brunatnego i kamiennego.

Pierwsza „pompa" gazowa w Wiedniu. We wielkim garażu samochodowym przy Margaretengürtel, gdzie pomieszczone są wiedeńskie samochody ciężarowe, służące do zwożenia śmieci, istniała do niedawna tylko pompa benzynowa. Obecnie, gdy pojawiły się samochody ciężarowe z napędem gazowym, okazała się potrzeba uruchomienia pompy gazowej o znacznej wydajności. Pompa, instalowana obecnie we wspomnianym garażu, ma pracować pod ciśnieniem 220 atmosfer i zaopatrywać stale 27 wozów. Narazie uruchomiono urządzenie prowizoryczne, mogące dostarczać potrzebną ilość gazu 4 wozom.

Samochody, napędzane gazem świetlnym, posiadają jako zbiornik paliwa gazowego — po sześć butli stalowych, połączonych ze sobą rurą.

Redakcja i Administracja: Lwów, Gmach Izby Przemysłowo-Handlowej, ul. Akademicka 17, Telefon Nr. 205-46
Konto czekowe P. K. O. Nr. 153.208

Prenumerata wraz z dodatkiem statystycznym wynosi:

w kraju		zagranicą	
rocznie	**zł. 48·—**	rocznie	**Fr. szw. 36·—**
półrocznie	**„ 27·—**	półrocznie	**„ „ 22·—**
kwartalnie	**„ 16·—**	kwartalnie	**„ „ 14·—**

Cena zeszytu „Przemysłu Naftowego" bez dodatku „Kopalnictwo Naftowe w Polsce" wynosi zł. 2·50 (F. szw. 2·—).

Ceny ogłoszeń:

	1/1 str.	1/2 str.	1/4 str.	1/8 str.
Przed tekstem :: :: ::	Zł. 200·—	Zł. 120·—	Zł. 70·—	Zł. 40·—
za tekstem :: :: :: ::	„ 150·—	„ 80·—	„ 45·—	„ 30·—

Trzecia str. okładki Zł. 250·— Czwarta str. okładki Zł. 300.-

Na pierwszej i drugiej stronie okładki ogłoszeń nie zamieszczamy.

Ogłoszenia specjalne wedle umowy. Wkładki całostronicowe dostarczone przez klienta Zł. 200·— plus efektywne koszty porta. — Przy ogłoszeniach wielokrotnych udzielamy specjalnych rabatów.

Wyd.: Krajowe Towarzystwo Naftowe. Redaktor odp.: Dr. Stanisław Schaetzel.

Z drukarni i litografii Piller-Neumanna, Lwów, ul. Łyczakowska 3. Telef. 207-27.